Monographien
über
angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls, N. Y. — Dr. H. Alexander, Chemiker, Berlin. — Dr. P. Askenasy, Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie, Nürnberg. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électrochimique", Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — D. Chieraviglio, Ingenieur, Avigliana, Turin. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls N. Y. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — G. Gin, Elektrometallurg, Paris. — Dr. Ing. F. E. Günther, Hütteningenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — Dr. J. Hanauer, Ingenieur, Frankfurt a. M. — Dr. C. Häussermann, Prof. an der Techn. Hochschule, Stuttgart. — Dr. G. Hausdorff, vereid. Chemiker, Essen. — Dr. R. Hammerschmidt, Elektrochemiker, Berlin. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Staatsrat A. Krakau, Professor am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor d. Gesellsch. f. elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. Ing. O. von Miller, Kgl. Baurat, München. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — Reg.-R. A. Nettel, Mitglied des Patentamtes, Berlin. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Ges. zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. W. Palmaer, Prof. an der Techn. Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Privatdozent an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dr. J. W. Richards, Prof. a. d. Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — A. J. Rossi, Elektrometallurg, New-York. — E. Stassano, Elektrochemiker, Rom. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New-York. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. Th. Zettel, Elektrochemiker, Wien

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

XVII. Band.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1905.

Hypochlorite

und

elektrische Bleiche.

Theoretischer Teil.

Theorie

der

elektrochemischen Darstellung von Bleichlauge

von

Dr. Emil Abel,

Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien.

Mit 10 Figuren und 10 Tabellen im Text.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1905.

1228

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

$\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ion 3

$\overline{\mathrm{O}}\mathrm{H}$-Ion 4

$\overline{\mathrm{O}}$-Ion 4

$\overset{+}{\mathrm{Na}}$-Ion 5

$\overline{\mathrm{Cl}}$-Ion 5

$\mathrm{Cl}\overline{\mathrm{O}}$-Ion 6

  a) Seine Beziehung zum $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ion 6

  b) Beziehung des $\mathrm{Cl}\overline{\mathrm{O}}$-Ions zum $\mathrm{Cl}\overline{\mathrm{O}}_3$-Ion 15

  c) Entladung des $\mathrm{Cl}\overline{\mathrm{O}}$-Ions 17

$\mathrm{Cl}\overline{\mathrm{O}}_3$-Ion 20

Theoretischer Kraftbedarf 22

Mechanismus der $\mathrm{Cl}\overline{\mathrm{O}}$-Erzeugung 26

Zersetzungsspannung von NaCl-Lösung 40

Superpositionsreaktionen 43

  a) Reduktion des $\mathrm{Cl}\overline{\mathrm{O}}$-Ions 43

  b) $\mathrm{Cl}\overline{\mathrm{O}}_3$-Bildung 46

  c) Sauerstoffentwicklung 59

  d) Weitere Verluste an aktivem Chlor 62

Analytische Formulierung der Abhängigkeit des aktiven Chlors von der Zeitdauer der Elektrolyse 64

Salzverbrauch 73

Mechanismus der Bleiche 74

Bedingungen für hohen „Chlor"-Nutzeffekt 81

  a) Anodischer Nutzeffekt 83

  b) Kathodischer Nutzeffekt 89

  c) „Elektrolyt"-Nutzeffekt 102

Elektroden 105

Schluß 110

Elektrolytische Bleichlaugen sind Lösungen unterchlorigsaurer Salze, und die Theorie ihrer Darstellung deckt sich daher mit der Theorie der elektrochemischen Bildung dieser Körper. Seit langem schon der Gegenstand aufmerksamen Interesses, hat die Theorie der elektrolytischen Hypochloritdarstellung in neuerer Zeit durch eine Reihe schöner und ausgedehnter Untersuchungen vielfache Klärung und Förderung erfahren und ist gewissermaßen zu einem Abschlusse gereift, so daß der Versuch, eine zusammenhängende Darstellung des gegenwärtigen Standes dieser Theorie zu geben, nicht als unzeitgemäß erscheinen dürfte. Wenn ich, der freundlichen Einladung des Herausgebers dieser Monographien folgend, diesen Versuch in der vorliegenden Abhandlung unternehme, so leitet mich hierbei einerseits die Absicht, dem Kapitel „Hypochlorite und elektrische Bleiche", welches im achten Hefte dieser Sammlung V. Engelhardt von technisch-konstruktiver Seite behandelt hat, und dessen angewandter Teil demnächst gesonderte Bearbeitung finden wird, der Vollständigkeit halber einen theoretischen Abriß anzugliedern; andererseits dürfte in Hinsicht auf die große Bedeutung dieses Zweiges der elektrochemischen Industrie gerade im Anschlusse an die technische Bearbeitung eine theoretische Behandlung desselben Gegenstandes manchem Interessenten nicht unwillkommen sein. Bietet doch das wechselseitige Ineinandergreifen von Theorie und Praxis, wie auf allen Gebieten, so auch hier, die sicherste Gewähr eines steten und stetigen Fortschrittes auf beiden Seiten. Einleitung.

Bevor wir an unser eigentliches Thema herantreten, wollen wir einige Worte über die beabsichtigte Einteilung des Gegenstandes vorausschicken. In Anlehnung an die jüngst erschienene Broschüre des Verfassers[1]), die vorzugsweise die Chemie der Hypochlorite theoretischerseits behandelt, soll zunächst die energetische Seite der Frage entwickelt werden, nicht nur weil wir dadurch auf kürzestem Wege zu der eigentlichen Funktion des elektrischen Stromes bei der elektrolytischen Herstellung von Bleichlauge gelangen, sondern

1) E. Abel, Theorie der Hypochlorite. Verlag von Fr. Deuticke, Leipzig und Wien, 1904.

auch insbesondere deshalb, weil, wie wir sehen werden, allein die Thermodynamik uns über den wahren Nutzeffekt der einzelnen zur Hypochloriterzeugung dienenden technischen Verfahren Aufschluß zu geben vermag. Die Vorteile der thermodynamischen Behandlungsweise bedingen gleichzeitig deren Nachteile: Sie vermag keinen Anhaltspunkt zu geben über die Art des Verlaufes der betreffenden Vorgänge, kann also nicht orientieren über die ebenso wichtige als interessante Frage des Reaktionsmechanismus. Diese aber ist es vor allem, welche in den weitaus meisten Fällen den eigentlichen Gegenstand der theoretischen Untersuchungen und Studien bildete, die sich an die elektrolytische Erzeugung von Bleichflüssigkeit knüpften, einerseits deshalb, weil wir es hier mit ziemlich verwickelten Vorgängen zu tun haben, die eine sorgfältige Trennung der Haupt- und Nebenreaktionen und eine detaillierte Untersuchung unter verschieden abgeänderten Verhältnissen erheischten, dann aber auch, weil die genaue Erforschung der Erscheinungen während der Elektrolyse auch technischerseits für die Erreichung möglichst hoher Hypochloritausbeuten von Wichtigkeit zu werden versprach und verspricht. Der energetischen Betrachtung wird sich also die Diskussion der betreffenden Reaktionsmechanismen anzuschließen haben, die, bei möglichster Trennung der elektrolytischen Einzelvorgänge, auch Gelegenheit geben wird, dem historisch-theoretischen Entwicklungsgange unseres Gegenstandes in seinen Hauptpunkten zu folgen. Auf Grund der so gewonnenen Detailkenntnisse werden sich dann von selbst die Bedingungen ergeben, die einzuhalten sind, um Bleichlaugen elektrolytisch unter möglichst günstigen Verhältnissen darzustellen. Hierbei soll uns das technisch heutzutage allein wichtige[1]) Natriumhypochlorit als Repräsentant der Hypochlorite überhaupt gelten.

Bleichlaugen, Natriumhypochloritlaugen, wäßrige Lösungen von NaClO werden auf elektrochemischem Wege erzeugt durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen. Dieses Ausgangsmaterial, hergestellt durch Auflösung festen Kochsalzes in Wasser, enthält außer den primären Bestandteilen NaCl und H_2O noch eine Reihe von aus letzteren durch elektrolytische Dissoziation entstehenden und mit ihnen nach dem Massenwirkungsgesetz quantitativ verknüpften Ionengattungen, deren elektrochemische Eigenschaften wir zunächst,

1) Abgesehen natürlich von dem festen „Calciumhypochlorit“, dem Chlorkalk, und dessen Lösungen, die aber hier nicht in Betracht zu ziehen sind.

soweit dieselben für unseren Zweck von Belang sind, in Kürze betrachten wollen, um die wesentlichsten Voraussetzungen jeder theoretisch-elektrochemischen Untersuchung, sofern sie sich auf wäßrige Lösungen bezieht, vorwegzunehmen, und so den Gang der weiteren Darlegungen nicht unterbrechen zu müssen.

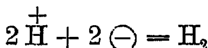
Das Lösungsmittel H_2O liefert die Ionen $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{OH}$ und $\overset{--}{O}$. Die beiden ersteren stehen untereinander in der Beziehung

$$[\overset{+}{H}] \cdot [\overset{-}{OH}] = 1{,}2 \cdot 10^{-14}$$ [1]),

wenn die in eckigen Klammern eingeschlossenen Symbole, wie auch stets im folgenden, die Konzentration (= g-Mole pro Liter) bedeuten, und zwar bezieht sich der angegebene Wert auf 25°, welche Temperatur wir zunächst auch im folgenden festhalten wollen. Mit steigender Temperatur nimmt die Dissoziationskonstante des Wassers aus thermodynamischen Gründen stark zu.

$\overset{+}{H}$-Ion.

Die zur elektrolytischen Abscheidung eines $\overset{+}{H}$-Ions der Konzentration 1 zu Wasserstoffgas von Atmosphärendruck dienende Spannung wollen wir, in Übereinstimmung mit einer großen Zahl von Forschern, gleich Null setzen. Es ist dann in leicht verständlicher Bezeichnung die elektromotorische Kraft der Reaktion



$$2\overset{+}{H} + 2\ominus = H_2$$

gleich $$\pi = \frac{RT^{2)}}{2} \ln \frac{[H_2]}{[\overset{+}{H}]^2} = (\text{für } 25^0)\, \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[H_2]}{[\overset{+}{H}]^2} \text{ Volt};$$

$[H_2]$ ist der Wasserstoffdruck, ausgedrückt in Atmosphären, zu dem die $\overset{+}{H}$-Ionen entladen werden. Nähere Untersuchungen haben gezeigt, daß es zur elektrolytischen Abscheidung eines Gases im allgemeinen einer höheren Spannung bedarf, als der durch die letzte Formel gegebenen, so daß diese noch durch ein additives Korrektionsglied zu ergänzen ist, welches „Überspannung" genannt wird, und das den bei Gasabscheidungen in der Regel unvermeidlichen irreversiblen Anteil der Entladung enthält. Die vollständige Gleichung lautet also:[3])

$$\pi = \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[H_2]}{[\overset{+}{H}]^2} + \eta;$$

η ist eine von dem betreffenden Gase und dem betreffenden Elektrodenmateriale abhängige Größe, so daß bei elektrolytischen Gas-

1) **Arrhenius**, Zeitschr. f. physik. Chemie **11** (1893), 805.

2) R ist die Gaskonstante, im elektrochemischen Maße $0{,}861 \cdot 10^{-4}$, T die absolute Temperatur.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie, **30** (1899), 89.

abscheidungen die spezifische Natur des Elektrodenmetalles in den Spannungsbetrag mit eingeht und unter Umständen für die elektrodischen Vorgänge maßgebend werden kann, ein Verhalten, das, wie wir sehen werden, auch für die Kochsalzelektrolyse nicht ohne Wichtigkeit ist. — Für Wasserstoff beträgt diese Überspannung an platiniertem Platin fast Null, an glattem Platin 0,09 Volt, und dann in der Reihenfolge der Metalle Silber, Nickel, Kupfer, Palladium, Blei steigend bis zu 0,70 Volt an Zink und 0,78 Volt an Quecksilber.

In ganz neutralem Wasser ist

$$[\overset{+}{H}] = [\overset{-}{OH}] = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-14}} = 1,1 \cdot 10^{-7},$$

und Zufügung von reinem NaCl ändert hieran nichts, solange die Lösung neutral bleibt.[1]) Immerhin ist es klar, daß neutrale Kochsalzlösungen in bezug auf ihre $\overset{+}{H}$- bezw. $\overset{-}{OH}$-Konzentration wenig definiert sind, da ersichtlicherweise schon ganz geringe, unbestimmbare Verunreinigungen erhebliche Veränderungen dieser Größe herbeizuführen vermögen. Wie sich während der Elektrolyse neutraler Kochsalzlösungen die $\overset{+}{H}$-Ionen-, resp. die ihnen verkehrt proportionalen $\overset{-}{OH}$-Ionen-Konzentration verschiebt, wird weiter unten zu zeigen sein.

-Ion. Die elektrochemische Abscheidung der $\overset{-}{OH}$-Ionen aus normalsaurer Lösung ($[\overset{-}{OH}] = 1,2 \cdot 10^{-14}$) erfolgt, gegen obige Wasserstoffelektrode gemessen, bei einem Potential von 1,67 Volt, und zwar, wie neuere Untersuchungen[2]) ergeben haben, primär nicht zu Sauerstoff, sondern zu Ozon von Atmosphärendruck, sofern die Entionisierung streng reversibel erfolgen würde. Da das Ozon sich jedoch sofort so gut wie quantitativ zu Sauerstoff zersetzt, so ist der schließliche elektrolytische Effekt eine Entbindung von Sauerstoffgas. Für $[\overset{-}{OH}] = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{[\overset{+}{H}]}$ steigt die Entladungsspannung um $0,059 \log [\overset{+}{H}]$ Volt an, für $[\overset{-}{OH}] = 1$ (normal alkalische Lösung) beträgt sie hiernach $1,67 + 0,059 \log 1,2 \cdot 10^{-14} = 0,85$ Volt.

-Ion. Für das zweite Dissoziationsprodukt des Wassers, die $\overset{=}{O}$-Ionen, ist in normalsaurer Lösung rund 1,1[3]) Volt der Entladungspunkt zu

1) Von einem eventuell auf der Wirkung von Neutralsalzen beruhenden Einflusse soll abgesehen werden; derselbe würde sich höchstens erst in konzentrierten Lösungen geltend machen können.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **36** (1903), 355.

3) Genauer: 1,1392 ± 0,0150 Volt (25°). (Bose, Zeitschr. f. physik. Chem. **38** [1901], 1.)

Sauerstoff von Atmosphärendruck. Die $\overset{--}{\mathrm{O}}$-Konzentration in wäßriger Lösung hat sich bisher der quantitativen Bestimmung entzogen; für ihr elektrochemisches Verhalten ist dies ohne Belang; denn da auch

$$[\overset{+}{\mathrm{H}}]^2[\overset{--}{\mathrm{O}}] = \text{Konst.},$$

so folgt, daß für die $\overset{--}{\mathrm{O}}$-Ionen das Entladungspotential allgemein zu

$$\pi = 1{,}1 - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[\overset{--}{\mathrm{O}}]}{[\overset{--}{\mathrm{O}}]_{[\overset{+}{\mathrm{H}}]=1}} = 1{,}1 + 0{,}059 \log [\overset{+}{\mathrm{H}}]$$

gegeben ist.

Die Überspannung nimmt bei Sauerstoff sehr erhebliche Beträge an; die bisher bestimmten oberen und unteren Grenzwerte sind rund 0,57 Volt an Platin und 0,18 Volt an schwammigem Nickel. An unangreifbarer Platinanode entwickelt sich also unter den angegebenen Verhältnissen Sauerstoff erst bei einem Anodenpotential von 1,67 Volt statt theoretisch bei 1,1 Volt, ein Verhalten, das für die Wasserelektrolyse im allgemeinen und so auch für die Kochsalzelektrolyse im besonderen von Bedeutung ist. Eine weitere Eigentümlichkeit der Sauerstoffelektrode, die auch bei der Chloridelektrolyse eine Rolle spielt, wird an späterer Stelle zu erwähnen sein.

Die Auflösung von Kochsalz in Wasser bringt in die Lösung Natrium- und Chlorionen, gemäß der Dissoziationsgleichung $\overset{+}{\mathrm{Na}}$-Ion.



$$\mathrm{NaCl} \rightleftarrows \overset{+}{\mathrm{Na}} + \overset{-}{\mathrm{Cl}}.$$

Die Natriumionen gehören zu den stärksten Ionengattungen. Sie werden gegenüber den Wasserstoffionen bei gleicher Konzentration erst bei einer um schätzungsweise 2,8 Volt höheren Spannung herauselektrolysiert und kehren diesfalls, sich mit H_2O umsetzend, wieder als $\overset{+}{\mathrm{Na}}$-Ionen unter H_2-Entbindung in die Lösung zurück. Logischer und einfacher ist es daher, an Stelle dieser Annahme von kathodischer sekundärer Wasserstoffentwicklung bei Gegenwart von Natriumionen direkt primäre elektrolytische Abscheidung aus den stets, wenn auch event. nur in geringer Menge vorhandenen, aber sich rasch nachbildenden $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen vorauszusetzen. Bei streng reversibler Auffassung der Kathodenvorgänge, wie sie den nachfolgenden theoretischen Darlegungen zugrunde liegt, sind wir zu dieser Annahme gezwungen.

Eine für die Elektrolyse von NaCl-Lösungen sehr bedeutsame Funktion üben die Chlorionen aus, da sie ja die Basis abgeben für die Bildung der Hypochloritionen. Von allen ursprünglich anwesenden oder während der Elektrolyse entstehenden Anionen $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$-Ion.

sind sie quantitativ vorherrschend; ihre Konzentration ergibt sich aus dem Gesamtsalzgehalt und dem Dissoziationsgrade α, das ist der in seine Ionen gespaltene Bruchteil des gelösten Kochsalzes. Die folgende Tabelle gibt in runden angenäherten Zahlen die aus dem Dissoziationsgrad[1]) berechneten $\bar{Cl}$-Konzentrationen für verschiedenen Prozent- resp. Mol-Gehalt an Salz.

Tabelle I.[2])

Gewichtsprozente NaCl	Volumprozente NaCl	Kochsalzkonzentration; g-Mole NaCl pro Liter	Spezifisches Gewicht (18°)	Dissoziationsgrad α	$[\bar{Cl}]$ bezw. $[\overset{+}{Na}]$
5	5,16	0,884	1,0345	69,0 %	0,61
10	10,71	1,830	1,0707	60,0 „	1,10
15	16,60	2,843	1,1087	52,4 „	1,49
20	22,95	3,924	1,1477	45,3 „	1,78
25	29,74	5,085	1,1898	38,0 „	1,93
26	31,15	5,325	1,1982	36,6 „	1,95
26,4	31,72	5,421	1,2014	36,1 „	1,96

Das Entladungspotential für $\bar{Cl}$-Ionen der Konzentration $[\bar{Cl}]$ zu Chlorgas von Atmosphärendruck ergibt sich nach E. Müller[3]) bei 25° zu

$$\pi = 1{,}353 - 0{,}059 \log [\bar{Cl}] \text{ oder allgemein zu:}$$
$$\pi = 1{,}353 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[Cl_2]}{[\bar{Cl}]^2},$$

wenn $[Cl_2]$ den Chlordruck in Atmosphären bedeutet. Tritt an dessen Stelle der Mol-Gehalt der Lösung an gelöstem Chlor, so ist für 1,353 Volt 1,39 Volt[4]) zu setzen.

$\bar{ClO}$-Ion a) Seine Beziehung zum $\bar{Cl}$-Ion.

Das Chlorion ist gemäß der Zusammensetzung des Hypochloritions ($\bar{ClO}$) das unmittelbare Ausgangsmaterial zur Darstellung

1) Die der Berechnung des Dissoziationsgrades zugrunde liegende bekannte Beziehung zwischen diesem und der Leitfähigkeit versagt bekanntlich bei starken Elektrolyten und hohen Konzentrationen; zur ungefähren Orientierung mag sie jedoch immerhin geeignet sein.

2) Aus Kohlrausch und Holborn, „Leitfähigkeit der Elektrolyte".

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **40** (1902), 158.

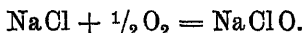
4) Die Differenz 1,390 — 1,353 = 0,037 Volt entspricht der Kompressionsarbeit eines halben g-Moles Chlor $\left(\frac{Cl_2}{2}\right)$ von seiner dem Atmosphärendruck entsprechenden Konzentration (0,06 Mole nicht hydrolysiertes Chlor = 4,25 g Cl pro Liter) auf die Konzentration 1 = 70,9 g (nicht hydrolysiertes) Chlor im Liter.

des letzteren. Schon die Nebeneinanderstellung von Ausgangs- und Endprodukt zeigt schematisch die zur Herstellung von Hypochlorit aus Kochsalz notwendige Zwischenreaktion:



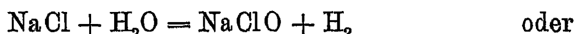
$$\overline{\mathrm{Cl}} + {}^1/_2\,\mathrm{O_2} = \overline{\mathrm{ClO}}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1\,\mathrm{a})$$

oder ohne Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation



$$\mathrm{NaCl} + {}^1/_2\,\mathrm{O_2} = \mathrm{NaClO}.$$

Die Elektrolyse bewirkt also im Grunde genommen nichts anderes als die Anlagerung von O an Chlorion. Sie hat demgemäß — prinzipiell — zweierlei Funktionen zu erfüllen, erstens Sauerstoff herzustellen und zweitens die Bedingungen für dessen Anlagerung an $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ion zu schaffen. Daß sie der ersteren Funktion genügen kann, geht unmittelbar aus dem allgemein bekannten Verhalten des elektrischen Stromes hervor, beim Durchgange durch Wasser dasselbe in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen. Da Sauerstoff an der positiven Elektrode, der Anode, abgeschieden wird, so ist die Darstellung von Hypochlorit aus Kochsalzlösung ein wesentlich anodischer Prozeß. Er ist — wieder abgesehen von allen Nebenvorgängen — unzertrennlich mit einer gleichzeitigen Entbindung von Wasserstoffgas an der Kathode verbunden. Da also der Hypochloritbildung die elektrolytische Zerlegung des Lösungsmittels Wasser vorausgeht, oder, richtiger ausgedrückt, dieselbe simultan mit der Zerlegung des Wassers verläuft, so haben wir die elektrochemische Gewinnung des Hypochlorits aus Kochsalz in die vervollständigte Reaktion zu kleiden:

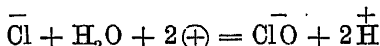


$$\mathrm{NaCl} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{NaClO} + \mathrm{H_2} \qquad \text{oder}$$



$$\overline{\mathrm{Cl}} + \mathrm{H_2O} = \overline{\mathrm{ClO}} + \mathrm{H_2},$$

wovon



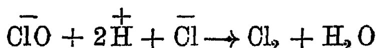
$$\overline{\mathrm{Cl}} + \mathrm{H_2O} + 2\oplus = \overline{\mathrm{ClO}} + 2\overset{+}{\mathrm{H}}$$

den Vorgang an der Anode, und



$$\mathrm{H_2O} + 2\ominus = \overline{\overline{\mathrm{O}}} + \mathrm{H_2}$$

den Vorgang an der Kathode illustriert. Aus den beiden letzten Gleichungen, in denen $\oplus$, resp. $\ominus$ die zur Bildung eines g-Äquivalentes Hypochlorits, resp. Wasserstoffs erforderlichen Elektrizitätsmengen (= 96540 Coul.) bedeuten, läßt sich unmittelbar ablesen, daß während der Elektrolyse die Flüssigkeit in der Nähe der Anode durch Auftreten von $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen sauer würde, was nach der Reaktion



$$\overline{\mathrm{ClO}} + 2\overset{+}{\mathrm{H}} + \overline{\mathrm{Cl}} \rightarrow \mathrm{Cl_2} + \mathrm{H_2O}$$

Chlorentwicklung zur Folge hätte,[1]) an der Kathode hingegen durch Auftreten von $\overset{=}{O}$-, resp. $\overline{OH}$-Ionen alkalisch werden müßte, wenn nicht Vorsorge getroffen ist, daß die örtlich getrennt entstehenden, einander fortgesetzt äquivalenten Säure- und Alkalimengen sich gegenseitig neutralisieren. Mit anderen Worten: es muß zwischen Anoden- und Kathodenzonen Vermischung erfolgen, die wir dann als „ideale" bezeichnen werden können, wenn der Konzentrationsausgleich unausgesetzt in so vollkommener Weise verlaufend gedacht wird, daß das Gleichgewicht zwischen Wasser und seinen Ionen nirgends gestört wird, derart, daß die Vereinigung der entstehenden $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{OH}$-Ionen im Dissoziationsgleichgewichte vor sich geht. Ausdrücklich nur für diesen idealen Grenzfall der Gleichgewichtsidentität im ganzen Umkreis des Elektrolyten gelten die nachstehenden energetischen Beziehungen.

Beruht also, unseren obigen Gleichungen gemäß, die anodische Funktion der Elektrolyse bei der Darstellung von NaClO einerseits auf der Entbindung elektrisch neutralen Sauerstoffs aus den in H_2O enthaltenden $\overset{=}{O}$-Ionen, so ist, wie bereits erwähnt, ihre Rolle andererseits noch eine weitergehende, nämlich, den Sauerstoff unter solchen Verhältnissen abzuscheiden, daß seine Anlagerung an $\overline{Cl}$-Ion nach der Gleichung



$$2\,\overline{Cl} + O_2 \rightleftarrows 2\,\overline{ClO} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1\,b)$$

ermöglicht wird. Diese Möglichkeit wird offenbar erst dann eintreten können, wenn die Elektrolyse so geleitet wird, daß der Sauerstoff — intermediär — unter solchem Drucke entsteht, daß derselbe dem Sauerstoffdrucke p des jeweilig vorhandenen Hypochlorits mindestens gleich ist. Dieser bestimmt sich gemäß der von rechts nach links verlaufend gedachten Gleichung (1b) durch das Massenwirkungsgesetz zu:

$$p = [O_2] = K_1 \frac{[\overline{ClO}]^2}{[\overline{Cl}]^2}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

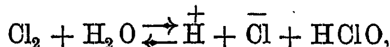
1) Ob anodisch diese Chlorentwicklung in der Tat, wie wir hier angenommen haben, ein sekundärer, oder aber ein primärer Vorgang ist, ist an dieser Stelle, wo wir es vorerst nur mit schematischen Beziehungen zu tun haben, irrelevant, und wird erst später zu entscheiden sein; vergl. S. 30. Die hier gewählte Betrachtungsweise soll nur in anschaulicher Form die Analogie der Kochsalzelektrolyse mit der — äußerlich allerdings verschieden verlaufenden — Elektrolyse anderer Neutralsalze, z. B. der Salze der Sauerstoffsäuren verdeutlichen.

wenn K_1 die Dissoziationskonstante des $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ions bedeutet. Über die Größe dieses Druckes vermag, wie weiter unten ausgeführt werden soll, die Thermodynamik uns hinreichend zu orientieren; um aber Sauerstoffdruck von — prinzipiell — beliebiger Höhe zu erzeugen, besitzen wir eben in der Elektrolyse ein ausgezeichnetes und, soweit es sich um beliebige Druckhöhen handelt, wohl auch das einzige Mittel: der anodische Sauerstoffdruck steigt stetig an mit steigendem Anodenpotential, welches daher auch passend als Oxydationspotential bezeichnet wird, und zwar stehen diese beiden Größen in der einfachen Beziehung

$$\frac{RT}{4}\ln p = E_A - 1{,}1 - RT\ln[\overset{+}{\mathrm{H}}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Hier ist wieder R, wie auch stets im folgenden, die Gaskonstante, also im elektrochemischen Maßsystem $0{,}861 \cdot 10^{-4}$, T die absolute Temperatur, p der fragliche Sauerstoffdruck in Atmosphären, E_A das betreffende Anodenpotential, gemessen gegen die Normal-Wasserstoffelektrode, und $[\overset{+}{\mathrm{H}}]$ die Konzentration der $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen an der Anode; 1,1 Volt ist nach S. 4 das elektrolytische Potential von Atmosphärensauerstoff gegen eine normal-saure Lösung. Ersetzen wir die natürlichen Logarithmen durch Briggsche, so wird für $T = 273 + 18^{\circ}$ $RT = 0{,}0577$, für $T = 273 + 25^{\circ}$ $RT = 0{,}059$. Wir sehen, der Druck wächst rasch mit wachsendem Potential, indem eine Druckerhöhung um eine Zehnerpotenz einer Steigerung des Potentials um nur $\frac{RT}{4}\log 10 =$ (bei 25°) 0,0147 Volt entspricht. Durch Variation der Spannung haben wir es also in der Hand, theoretisch beliebige Oxydationen auszuführen, und so ist die Möglichkeit, auch $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ionen zu $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen zu „oxydieren", prinzipiell von vornherein gegeben.

Um die hierzu nötige Höhe des Anodenpotentials zu bestimmen, haben wir den Sauerstoffdruck p zu ermitteln und ihn in obige Gleichung einzusetzen. p folgt indirekt aus dem von Jakowkin[1]) gefundenen Gleichgewichte der Hydrolyse des Chlors, die bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser nach der Gleichung verläuft:



$$\mathrm{Cl_2} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \overset{+}{\mathrm{H}} + \overline{\mathrm{Cl}} + \mathrm{HClO},$$

deren Gleichgewichtskonstante sich ergibt zu:

$$K_2 = \frac{[\overset{+}{\mathrm{H}}]\cdot[\overline{\mathrm{Cl}}]\cdot[\mathrm{HClO}]}{[\mathrm{Cl_2}]} = 448 \cdot 10^{-6} \quad (25^{\circ}).$$

---

1) Zeitschr. für physik. Chem. **29** (1899), 613.

Die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure hat jüngst Sand[1]) für 17° zu

$$K_3 = \frac{[\overset{+}{H}][\overset{-}{ClO}]}{[HClO]} = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$$

bestimmt; um dieselbe auf 25° umzurechnen, bedienen wir uns der bekannten van't Hoffschen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{q}{RT^2},$$

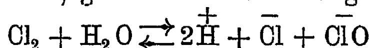
welche in ihrer integrierten Form, bei gleichzeitigem Ersatz der natürlichen Logarithmen durch Briggsche und in Anwendung auf unseren speziellen Fall, lautet:

$$\log \frac{K_3^{25^0}}{K_3^{17^0}} = -\frac{q}{4{,}584} \cdot \frac{25-17}{(273+25)(273+17)}.$$

q ist die Dissoziationswärme der unterchlorigen Säure, die sich als Differenz zwischen ihrer Neutralisationswärme und der Neutralisationswärme vollkommen dissoziierter Säuren zu rund —3700 cal[2]) ergibt. Somit erhalten wir:

$$\frac{K_3^{25^0}}{K_3^{17^0}} = 10^{0{,}075};\ K_3^{25^0} = 1{,}19 \cdot 3{,}7 \cdot 10^{-8} = 4{,}4 \cdot 10^{-8}.$$

K_2 mit K_3 multipliziert, gibt für die Gleichung



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows 2\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{ClO}$$

als Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{[\overset{-}{Cl}] \cdot [\overset{+}{H}]^2 [\overset{-}{ClO}]}{[Cl_2]} = 197 \cdot 10^{-13}\ (25^0).$$

Kombinieren wir diese Beziehung mit der für das Gleichgewicht zwischen Chlor der Konzentration $[Cl_2]$ und Sauerstoff vom Drucke p bei der $\overset{-}{Cl}$-Ionen- und $\overset{+}{H}$-Ionenkonzentration $[\overset{-}{Cl}]$, resp. $[\overset{+}{H}]$ gültigen Gleichung:

$$1{,}39 + \frac{RT}{2} \ln [Cl_2] - RT \ln [\overset{-}{Cl}] = 1{,}1 + \frac{RT}{4} \ln p + RT \ln [\overset{+}{H}]$$

oder

$$\frac{[\overset{-}{Cl}]^4 [\overset{+}{H}]^4 p}{[Cl_2]^2} = 10^{19{,}7},$$

so finden wir schließlich:

$$p = 12{,}9 \cdot 10^{40} \frac{[\overset{-}{ClO}]^2}{[\overset{-}{Cl}]^2} \text{ Atm.}$$

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 48 (1904), 610. Vergl. auch Nernst und Sand, ebenda S. 601.

2) Abel, l. c. S. 37.

Eingesetzt[1]) in Gleichung 3, erhalten wir:

$$E_A = 1{,}1 + \frac{0{,}059}{4}\log 12{,}9 \cdot 10^{40} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[\overline{\mathrm{ClO}}][\overset{+}{\mathrm{H}}]^2}{[\overline{\mathrm{Cl}}]}$$

$$= 1{,}706\,^{2)} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[\overline{\mathrm{ClO}}][\overset{+}{\mathrm{H}}]^2}{[\overline{\mathrm{Cl}}]}\ \text{Volt}$$

als dasjenige Potential, welches, gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode, an der Anode mindestens herrschen muß, um in einem unendlich großen Lösungsvolum[3]), bei der Ionenkonzentration $[\overline{\mathrm{ClO}}]$, $[\overset{+}{\mathrm{H}}]$ und $[\overline{\mathrm{Cl}}]$ elektrolytisch $\overline{\mathrm{ClO}}$ derselben Konzentration zu erzeugen.

Um die Gesamtspannung zu erfahren, haben wir noch die Kathodenspannung hinzuzuzählen; dieselbe beträgt, vorausgesetzt, daß an der Kathode Wasserstoff von Atmosphärendruck auf reversiblem Wege zur Abscheidung gelangt und, unserer früheren Annahme gemäß, die Durchmischung so vollkommen[4]) ist, daß die

---

1) Hierbei fällt der Wert des Sauerstoffpotentials aus der Rechnung heraus; er konnte daher oben in abgerundeter Form (vergl. S.. 4) beibehalten werden.

2) Vergl. R. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 601, aus dessen Zahlen über das Potential einer Chlorion-Unterchlorigsäure-Elektrode obiger Wert sich ebenfalls ableiten läßt.

3) Der Zusatz „unendlich" wird bedingt durch die stillschweigende Voraussetzung, daß trotz fortschreitender Elektrolyse sämtliche Konzentrationen, also auch der Gehalt an aktivem Chlor, unverändert bleiben.

4) Diese Voraussetzung ist selbst bei Laboratoriumsversuchen im kleinen Maßstabe nie mit Sicherheit erfüllt. Um daher die Anoden- resp. Kathodenvorgänge unabhängig von allen kathodischen resp. anodischen Einflüssen für sich verfolgen zu können, trennt man Anoden- und Kathodenraum und mißt das betreffende Potential gegen eine konstante Hilfselektrode von wohldefinierter und während der Versuchsdauer unveränderlicher Beschaffenheit. Hierdurch wird es z. B. in unserem Falle möglich, die anodischen Verhältnisse von den kathodischen reinlich zu scheiden; wählt man, wie dies häufig geschieht, als Vergleichselektrode eine H_2-Elektrode, eintauchend in eine Lösung derselben Zusammensetzung wie die der Anodenlauge, und trifft die Anordnung so, daß auch letztere während der Elektrolyse keine erhebliche Veränderung erleidet, so hat man durch diesen Kunstgriff jene Voraussetzungen geschaffen, welche wir oben als ideale bezeichnet haben, und das gemessene Anodenpotential wird mit der idealen Gesamtspannung identisch. Solange wir diese Annahme beibehalten, kann also an Stelle der gegen eine Vergleichselektrode genannter Zusammensetzung gemessenen Anodenspannung einfach die Gesamtspannung zwischen den Arbeitselektroden treten.

$\overset{+}{H}$-Ionenkonzentration an der Kathode dauernd gleich ist der an der Anode:

$$E_K = -0{,}059 \log [\overset{+}{H}],$$

so daß wir erhalten:

$$E = E_A + E_K = 1{,}706 + 0{,}0295 \log \frac{[\overset{-}{ClO}]}{[\overset{-}{Cl}]} \text{ Volt} \quad . \quad (4a)$$

Die erforderliche Gesamtspannung ist, wie wir sehen, unabhängig von dem jeweiligen Säure-(Alkali-)Titer der betreffenden Lösung, wie dies ja auch der Fall sein muß, da auch die elektrolytische Zerlegung des Wassers aus bekannten[1]) Gründen durch Säure- oder Alkalizusatz nicht beeinflußt wird.

Die obige Formel können wir auf eine für die praktische Anwendbarkeit passendere Form bringen, wenn wir bedenken, daß Natriumchlorid und unterchlorigsaures Natrium als binäre Salze analoger Konstitution jedenfalls sehr angenähert gleiche Dissoziationskonstanten besitzen. Wir haben dann, da sich beide Ionenarten in gemeinschaftlicher Lösung befinden,

$$\frac{[\overset{-}{ClO}]}{[\overset{-}{Cl}]} = \frac{K\frac{[NaClO]}{[\overset{+}{Na}]}}{K\frac{[NaCl]}{[\overset{+}{Na}]}} = \frac{[NaClO]}{[NaCl]} = \frac{[NaClO] + [\overset{-}{ClO}]}{[NaCl] + [\overset{-}{Cl}]} = \frac{(NaClO)}{(NaCl)},$$

wenn wir mit runden Klammern die Konzentration der (analytisch allein direkt bestimmbaren) Gesamtsalze bezeichnen. Mithin geht Gleichung 4a in die Form über:

$$E = 1{,}706 + 0{,}0295 \log \frac{(NaClO)}{(NaCl)} \text{ Volt} \quad . \quad . \quad (4b)$$

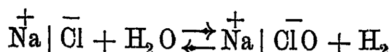
Setzen wir hierin $(NaClO) = (NaCl) = 1$, so wird $E = 1{,}706$ Volt. Die Bedeutung dieser Größe liegt darin, daß sie die theoretische Zersetzungsspannung von Bleichlauge darstellt bei Normalgehalt an Salz und Hypochlorit.

Der so gefundene Wert gilt der Ableitung gemäß für 25°. Um die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von der Temperatur zu bestimmen, bedienen wir uns der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung, welche den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft $\frac{dE}{dT}$ in der Umgebung der Temperatur T aus der Wärmetönung Q der betreffenden Reaktion zu berechnen gestattet:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E - Q}{T}.$$

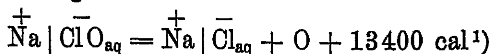
1) Vergl. z. B. Nernst, Theor. Chemie, III. Aufl. S. 672.

Q ist — dem Absolutwerte nach — gleich jener Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn — bezogen auf ein Äquivalent — die schon oben genannte, den elektrolytischen Gesamtvorgang veranschaulichende Reaktion

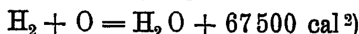


$$\overset{+}{Na} \,|\, \overset{-}{Cl} + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{Na} \,|\, \overset{-}{ClO} + H_2$$

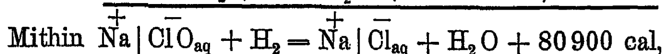
ohne Arbeitsleistung von rechts nach links verläuft. Nun ist



$$\overset{+}{Na} \,|\, \overset{-}{ClO}_{aq} = \overset{+}{Na} \,|\, \overset{-}{Cl}_{aq} + O + 13400 \text{ cal}^{1)}$$



$$H_2 + O = H_2O + 67500 \text{ cal}^{2)}$$



$$\text{Mithin } \overset{+}{Na} \,|\, \overset{-}{ClO}_{aq} + H_2 = \overset{+}{Na} \,|\, \overset{-}{Cl}_{aq} + H_2O + 80900 \text{ cal},$$

und daher

$$Q = \frac{80900}{2} \text{ cal} = \frac{80900}{2 \cdot 23110} \text{ Volt} = 1{,}75 \text{ Volt}.$$

Eingesetzt in die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung erhalten wir:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{25^0} = \frac{1{,}706^{3)} - 1{,}75}{298} = -0{,}00015 \text{ Volt},$$

also eine sehr kleine Größe, die wir, zumal bei der Unsicherheit, mit der sie als Differenz zweier nahe gleicher Werte behaftet ist, ruhig vernachlässigen können. Der Temperaturkoeffizent der Kochsalzelektrolyse ist also geradezu verschwindend, ein Resultat, welches wir auch so aussprechen können, daß bei der Kochsalzelektrolyse (ohne Diaphragma), sofern dieselbe ohne alle Nebenvorgänge streng reversibel verlaufen würde, weder Wärmeentwicklung noch Wärmeabsorption auftritt, abgesehen natürlich von der Jouleschen Stromwärme, die ja auf Rechnung des willkürlich veränderlichen Elektrolytwiderstandes, nicht aber auf Rechnung der gegebenen und unveränderlichen Elektrodenvorgänge zu setzen ist, — oder auch so formulieren können, daß die elektrische Energie zur Darstellung von Bleichflüssigkeit aus Kochsalzlösung in minimo gleich der Wärmetönung des Bleichsalz liefernden chemischen Prozesses ist. Es liegt also hier ein Fall der sehr exakten Gültigkeit der bekannten Thomsonschen Regel vor.

Für eine an Kochsalz gesättigte Lösung [(NaCl) = 5,4)] wird

$$E = 1{,}684 + 0{,}0295 \log (NaClO),$$

---

1) Vergl. Abel, l. c. S. 46.

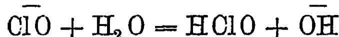
2) Siehe z. B. Nernst, Theor. Chemie, III. Aufl., S. 545.

3) Der Temperaturkoeffizient des zweiten Summanden in Gleichung 4 ist natürlich $\frac{R}{2} \ln \frac{(NaClO)}{(NaCl)} = 0{,}0000991 \log \frac{(NaClO)}{(NaCl)}$, so daß nur das erste Glied hier in Betracht kommt.

so daß selbst in konzentriertester Kochsalzlösung eine zu reichlichen Mengen aktiven Chlors führende Elektrolyse unter etwa 1,68 Volt — ohne Rücksicht auf die eventuelle Stromausbeute — überhaupt nicht stattfinden kann. In einigem Widerspruche steht diese Folgerung mit Ergebnissen Wohlwills,[1] der unter anderem die Abhängigkeit der Hypochloritausbeute von der Anodenspannung verfolgte. Hierbei maß er letztere gegen eine Wasserstoffelektrode, die von einer Lösung gleicher Zusammensetzung wie diejenige des untersuchten Elektrolyten umspült war. Da seine Versuchsdetails so getroffen waren, daß während der Elektrolyse die Anodenlauge keine in Betracht kommende Veränderung erlitt, so ist die von ihm gemessene Spannung in der Tat mit unserem E identisch.[2] Berechnet man aber aus den von Wohlwill angewendeten Spannungen von 1,15 bis 1,54 Volt die maximal erreichbaren Konzentrationen an aktivem Chlor, so erhält man erheblich geringere Beträge, als Wohlwill sie gefunden. Worauf diese eigentümliche Nichtübereinstimmung beruht, vermag ich nicht zu sagen; vielleicht hatte Wohlwill doch wenigstens zeitweise mit höheren Spannungen zu tun als er annahm.

Eine gute Bestätigung der Theorie bieten hingegen die Untersuchungen von Foerster und Müller,[3] die gleichfalls die Vorgänge während der Elektrolyse bei steigender Spannung untersuchten und zu Resultaten kamen, die der gegebenen Formel nicht nur nicht widersprechen, sondern mit derselben auch quantitativ insofern übereinstimmen, als die beiden Forscher in der Tat unterhalb 1,62 Volt überhaupt kein Hypochlorit in irgend merklicher Ausbeute erhalten konnten. Selbst nach einer 22stündigen Elektrolyse einer durch NaOH normalen, an reinstem NaCl 3,6fach normalen Lösung konnten sie bei der angegebenen Spannung keine nachweisbaren Spuren Hypochlorit finden, ein Resultat, wie es unsere Theorie nur erwarten läßt.

Das Auftreten von $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen im Elektrolyten bewirkt infolge der Hydrolyse des Hypochlorits, die nach der Gleichung



$$\overline{\mathrm{ClO}} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{HClO} + \overline{\mathrm{OH}}$$

verläuft, eine Verschiebung im Dissoziationsgleichgewichte des Wassers. Aus der von Sand gefundenen Stärke der unterchlorigen Säure berechnet sich die Hydrolysationskonstante

$$K_4 = \frac{[\mathrm{HClO}][\overline{\mathrm{OH}}]}{[\overline{\mathrm{ClO}}]} = \frac{[\overset{+}{\mathrm{H}}][\overline{\mathrm{ClO}}]\cdot 1{,}2\cdot 10^{-14}\,{}^{4)}}{K_3[\overline{\mathrm{ClO}}]\cdot[\overset{+}{\mathrm{H}}]} = \frac{1{,}2\cdot 10^{-14}}{4{,}4\cdot 10^{-8}} = 2{,}7\cdot 10^{-7}.$$

---

1) Zeitschr. f. Elektrochm. **5** (1898/99) 52.
2) Vergl. Anm. 4 S. 11.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. **9** (1903) 195.
4) Siehe S. 3.

Da in reinen elektrolytischen Bleichlaugen, wie sie aus ideal verlaufender Elektrolyse hervorgehen würden, sehr angenähert $[HClO] = [\bar{O}H]$, so berechnet sich in solcher Lösung die $\bar{O}H$- resp. $\overset{+}{H}$-Konzentration zu:

$$[\bar{O}H] = \sqrt{2,7 \cdot 10^{-7} \cdot [\bar{Cl}O]} = 5,2 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{[\bar{Cl}O]}$$
$$[\overset{+}{H}] = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{5,2 \cdot 10^{-4}\sqrt{[\bar{Cl}O]}} = \frac{0,23 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{[\bar{Cl}O]}}.$$

In Bleichlaugen sind also mehr $\bar{O}H$-Ionen enthalten als in reinem Wasser, und sie reagieren daher, wie alle Lösungen von Salzen schwacher Säuren, alkalisch. Der Grad der Hydrolyse ist, wie wir sehen, nicht sehr beträchtlich; er beträgt für normale Hypochloritlösungen 0,052 %.

Die so erhaltenen Zahlen setzen uns nun auch in Stand, die Einzelpotentiale festzulegen. Es beträgt die Kathodenspannung:

$$E_K = -0,059 \log [\overset{+}{H}] = -0,059 \log 0,23 \cdot 10^{-10} + 0,0295 \log [\bar{Cl}O]$$
$$= 0,628 + 0,0295 \log [\bar{Cl}O] \text{ Volt},$$

und die Anodenspannung:

$$E_A = E - E_K = 1,078 - 0,0295 \log [\bar{Cl}] \text{ Volt}.$$

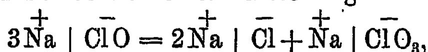
In letzterer Gleichung mag es auffällig erscheinen, daß die theoretische Anodenspannung von der Konzentration des Hypochlorits unabhängig ist; dies kommt daher, daß bei wachsendem $[\bar{Cl}O]$ das Mehrerfordernis an Arbeit zur Erhöhung des Sauerstoffdruckes gerade wettgemacht wird durch den Arbeitsgewinn bei Entionisierung der $\overset{--}{O}$-Ionen, bedingt durch den infolge der Hydrolyse höheren Alkalititer konzentrierterer Hypochloritlösungen.

Wir haben im Vorhergehenden die elektrochemische Stellung des $\bar{Cl}O$-Ions gegenüber dem $\bar{Cl}$-Ion definiert, es erübrigt noch dieselbe auch gegenüber den anderen bei der Elektrolyse von Chloriden eventuell auftretenden Chlorionpolyoxyden zu präzisieren. Unter diesen kommt erfahrungsgemäß[1]) für die elektrolytische Bleiche

b) Bezie. des $\bar{Cl}O$- zum $\bar{Cl}$ Ion.

1) Wir sagen „erfahrungsgemäß“, weil thermodynamisch kein Grund vorliegt, daß nicht auch neben und außer Chlorat Perchlorat ($NaClO_4$) und Chlorit ($NaClO_2$) auftritt. Für Perchlorat trifft dies unter Umständen bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen tatsächlich zu. Wird dieselbe jedoch so geleitet, daß sie in ihrem Haupteffekt Bleichlauge liefert, so kommt die höchstens ganz akzessorische Perchloratbildung nicht weiter in Betracht. — Hingegen scheint sich $NaClO_2$ bei der Chloridelektrolyse in erheblicherem Betrage überhaupt nicht zu bilden; ein Nachweis jedoch, daß es hierbei auch nicht spurenweise entsteht, liegt allerdings, soviel mir bekannt, nicht vor.

bloß das Chloration $\overline{\mathrm{ClO}}_3$ in Betracht. Aus der Tatsache, daß Hypochlorit unter gewissen Umständen von selbst in Chlorat und Chlorid zerfällt, nach der schematischen Gleichung



$$3\overset{+}{\mathrm{Na}} \mid \overline{\mathrm{ClO}} = 2\overset{+}{\mathrm{Na}} \mid \overline{\mathrm{Cl}} + \overset{+}{\mathrm{Na}} \mid \overline{\mathrm{ClO}}_3,$$

müssen wir schließen, daß Chlorat bei niedrigerem Anodenpotential aus Chlorid entsteht als Hypochlorit, seine elektrolytische Bildung also gegenüber der des letzteren begünstigt ist. Denn der genannte chemische Vorgang kann offenbar nur eintreten, weil — unter vergleichbaren Verhältnissen — der Chloratsauerstoffdruck geringer ist als der Hypochloritsauerstoffdruck, dies heißt aber unseren obigen Auseinandersetzungen gemäß nichts anderes, als daß zur elektrochemischen Bildung des einen Körpers ein geringeres Anodenpotential genügt als zu der des anderen. Luther,[1]) der diese Verhältnisse zum erstenmal auch quantitativ formuliert hat, schätzt das Chlorid-Chloratpotential auf 1,42 Volt, während Sand[2]) dasselbe in jüngster Zeit auf experimentellem Wege zu 1,43[3]) Volt bestimmte; d. h. in normaler Kochsalzlösung oder — da es sich ja nur um einen ungefähren Wert handelt und die durch die verschiedenen Konzentrationen bedingten Spannungsveränderungen nur die Bedeutung von Korrekturgrößen haben — in Kochsalzlösung überhaupt kann Chlorat (normaler Konzentration) bei einem um ca. 0,28 Volt tieferen Potential entstehen als Hypochlorit (1,43 Volt gegenüber 1,71 Volt).

Durch diese beiden Zahlen ist die Beziehung zwischen Hypochlorit und Chlorat implicite festgelegt. Denn es muß nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik die Arbeit der Anlagerung von drei O an Chlorion unter direkter Bildung von $\overline{\mathrm{ClO}}_3$ ($A_1 = 6F$[4]) $\cdot 1{,}43$) gleich sein der Summe der Arbeiten bei der stufenweise Oxydation von Chlorion zunächst zu $\overline{\mathrm{ClO}}$ ($A_2 = 2F \cdot 1{,}71$) und dann weiterhin durch Anlagerung zweier O von $\overline{\mathrm{ClO}}$ zu $\overline{\mathrm{ClO}}_3$ ($A_3 = 4F \cdot \pi_{\overline{\mathrm{ClO}} \rightarrow \overline{\mathrm{ClO}}_3}$):

$$A_1 = A_2 + A_3$$

oder

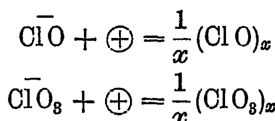
$$\pi_{\overline{\mathrm{ClO}} \rightarrow \overline{\mathrm{ClO}}_3} = \frac{6 \cdot 1{,}43 - 2 \cdot 1{,}71}{4} = 1{,}29 \text{ Volt.}$$

Auch diese Zahl, die für die primäre, indirekte Bildung von Chlorat, nämlich für dessen elektrolytische Erzeugung („primär") auf dem Umwege über Hypochlorit („indirekt"), vom energetischen Standpunkt aus charakteristisch ist, kann natürlich nur näherungsweise Gültigkeit beanspruchen.

1) Zeitschr. f. Elektrochm. 8 (1902), 601.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. 50 (1904), 465.
3) Genauer: 1,4342 Volt. 4) 1 $F = 96540$ Coul.

c) Entladung d $\overline{\text{ClO}}$-Ion

Diese Verhältnisse erfahren insofern noch eine weitere Komplikation als die beiden während der Elektrolyse entstehenden Ionenarten, das Hypochloriition und das Chloration, offenbar gleichfalls einer direkten elektrolytischen Entladung fähig sind. Nun besitzen zwar auch diese komplexen Ionen, gleich den einfachen, zweifellos wohldefinierte, individuelle Zersetzungspunkte, die den elektrochemischen Reaktionen



$$\overline{\text{ClO}} + \oplus = \frac{1}{x}(\text{ClO})_x$$

$$\overline{\text{ClO}_3} + \oplus = \frac{1}{x}(\text{ClO}_3)_x$$

entsprechen, thermodynamisch sind jedoch diese Entladungspotentiale den Entladungsspannungen der bisher besprochenen Ionenarten[1]) nicht gleichwertig, schon aus dem Grunde, weil wir über Existenz und Konzentration der auf der rechten Seite obiger Gleichungen stehenden hypothetischen Molekülgattungen nichts auszusagen wissen, diese vielmehr im Momente der Abscheidung auf offenbar irreversible Weise mit dem Lösungsmittel Wasser in Reaktion treten,[2]) und zwar im allgemeinen unter Regenerierung ihrer eigenen Ionen. Letzteren Vorgang hatte man auch für den Fall der Abscheidung der $\overline{\text{ClO}}$-Ionen ursprünglich angenommen.

Wohlwill[3]), welcher der erste war, der die anodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen nach der von Nernst-Glaser herrührenden Methode der Messung der Zersetzungsspannung durch Bestimmung der Unstetigkeitspunkte in der Strom-Spannungskurve näher verfolgte, fand keinen neuen Knick für das $\overline{\text{ClO}}$-Ion, also keinen Beweis seiner direkten elektrolytischen Entladung, wohl aber hatte durch den Hypochloritgehalt bei Gegenwart reichlicher Mengen von $\overline{\text{OH}}$-Ionen der Hydroxylknick eine Verstärkung und auch der Chlorknick eine Verschiebung erfahren. Wohlwill schließt hieraus, daß es zur Entladung von

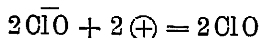
1) Von den oben betrachteten Ionen gehören auch schon die $\overline{\text{OH}}$-Ionen zu der Gruppe der komplexen Aggregate. Insofern dieselben jedoch zu Ozon (und nicht primär zu Sauerstoff) entladen werden, haben wir es mit einem vollkommen reversiblen Vorgange zu tun und finden diesbezüglich die obigen Bemerkungen auf diesen Fall keine Anwendung.

2) Dies ist auch die Ursache, warum im folgenden gleichzeitig mit den Entladungspotentialen auch der Mechanismus der Entladung zur Sprache kommen muß. Solange es sich nur um rein thermodynamische Beziehungen handelte, konnte — unserem Einteilungsprinzip getreu — vorerst nur die eine Seite der Vorgänge, die energetische, behandelt werden.

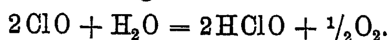
3) Zeitschr. f. Elektrochem. 5 (1898/99), 52.

$\overline{\mathrm{Cl}}\mathrm{O}$-Ionen überhaupt gar nicht komme, letztere vielmehr bei einer Anodenspannung, die zwischen dem betreffenden $\overline{\mathrm{OH}}$- und $\overline{\mathrm{Cl}}$-Potential, also bei einer Gesamtspannung, die zwischen rund 1,7 und 2 Volt gelegen ist, oxydiert werden, ohne selbst an der Entladung teilzunehmen.

Zu einer anderen Schlußfolgerung gelangten Foerster und Müller.[1] Auf Grund des experimentellen Ergebnisses, daß bei der Elektrolyse einer ursprünglich chlorionfreien Lösung von unterchlorigsaurem Natron mehr Chloratsauerstoff in Lösung gefunden wird, als der Zunahme an Gesamtsauerstoff entspricht, zogen sie die Folgerung, daß das „überschüssige" Chlorat nur durch sekundäre, rein chemische Umwandlung von Hypochlorit zu Chlorat entstanden sein könne. Da ein solcher Vorgang hinwiederum nach den Untersuchungen von Foerster und Jorre,[2] auf die wir weiter unten noch zurückkommen werden, an die Gegenwart freier unterchloriger Säure geknüpft ist, so hätte sich diese während der Elektrolyse bilden, das $\overline{\mathrm{Cl}}\mathrm{O}$-Ion also, gleich den meisten anderen sauerstoffhaltigen komplexen Anionen, sich unter Sauerstoffentwicklung und Säurebildung (Wasserzersetzung) direkt entladen müssen:



$$2\overline{\mathrm{Cl}}\mathrm{O} + 2\oplus = 2\mathrm{ClO}$$



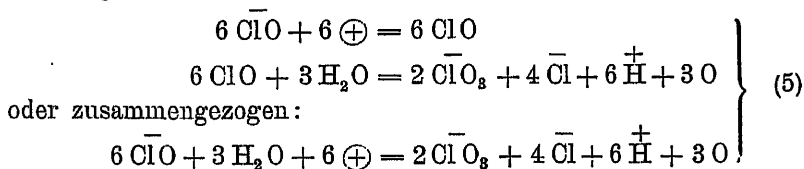
$$2\mathrm{ClO} + \mathrm{H_2O} = 2\mathrm{HClO} + {}^1/_2\mathrm{O_2}.$$

Da außerdem während eines sehr beträchtlichen Teiles der Elektrolyse trotz des mit der Chloratumwandlung verbundenen Auftretens von $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ionen eine Chlorentwicklung nicht nachweisbar war, schloß Müller, daß das Hypochlorition leichter entladbar sein müsse als das Chlorion annähernd gleicher Konzentration, und daß seine Entladung nach obigem Schema vor sich gehe. Als es sich jedoch zeigte, daß Chlorgas auf gelöste unterchlorige Salze unter Bildung von unterchloriger Säure einwirken könne, so daß letztere auch auf diesem Wege ohne direkte $\overline{\mathrm{Cl}}\mathrm{O}$-Entladung auftreten kann, und sich demnach andererseits die Entionisierung von Chlorionen in einer Hypochloritlösung nicht notwendig durch Clorentwicklung (Chlorgeruch) manifestieren müsse, so wurde obige Beweisführung unsicher, und es mußte ein anderer Weg gefunden werden, um das Schicksal der $\overline{\mathrm{Cl}}\mathrm{O}$-Ionen zu entscheiden. Diesen Weg suchten die genannten Forscher[3] in der Verfolgung der Vorgänge bei

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22** (1900) 1, 33.
2) Jour. f. prakt. Chem. **59** (1899), 97; **63** (1901) 147.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. **8** (1903) 633, 665.

der Elektrolyse unterchloriger Säure zu finden. Aus den hierbei erhaltenen Versuchsresultaten schlossen sie, daß die Hypochloritelektrolyse in ihrem Gesamtverhalten obigen Annahmen und Forderungen wohl entspricht, daß aber die mit dem „Entladungsvorgang" verbundene Chloratbildung zu dem hierbei entwickelten Sauerstoff und dem gewonnenen Chlorid in gewissen stöchiometrischen Beziehungen zu stehen schien, — und zwar zu Sauerstoff im Äquivalentverhältnisse 2 : 1, zu Chlorid im Äquivalentverhältnisse 3 : 1 —, welchen Beziehungen durch die betreffende Reaktionsgleichung Ausdruck zu geben war. Mit allen Beobachtungen stand in gutem Einklange das Schema:



$$6\,\overset{-}{\mathrm{ClO}} + 6\oplus = 6\,\mathrm{ClO}$$

$$6\,\mathrm{ClO} + 3\,\mathrm{H_2O} = 2\,\overset{-}{\mathrm{ClO}_3} + 4\,\overset{-}{\mathrm{Cl}} + 6\,\overset{+}{\mathrm{H}} + 3\,\mathrm{O}$$

oder zusammengezogen:

$$6\,\overset{-}{\mathrm{ClO}} + 3\,\mathrm{H_2O} + 6\oplus = 2\,\overset{-}{\mathrm{Cl}}\mathrm{O_3} + 4\,\overset{-}{\mathrm{Cl}} + 6\,\overset{+}{\mathrm{H}} + 3\,\mathrm{O} \qquad (5)$$

Diese Art der Chloratbildung bezeichneten sie als „anodische"; da dieselbe auf dem Umwege über Hypochlorit zu Chlorat führt, ist sie außerdem eine indirekte.

Eine nähere Diskussion dieser Gleichung soll an späterer Stelle erfolgen; hier soll nur, um die Tragweite der zur Kennzeichnung des Entladungsvorganges führenden experimentellen Befunde abzugrenzen, bemerkt werden, daß die erste der oben genannten stöchiometrischen Beziehungen direkt durch den Verlauf der Chloridelektrolyse gegeben ist, während das zweitgenannte Verhältnis, das sich in Chloridlösung der Verifizierung entzieht, durch den Gang der Elektrolyse chloridfreier HClO-Lösung ermittelt wurde; gerade hier versagte aber — vielleicht infolge einer allerdings schwer zu umgehenden Komplikation in der Versuchsanordnung — die befriedigende Gültigkeit der Chlorat-Sauerstoff-Beziehung, so daß ein strikter Beweis für das gleichzeitige Zusammentreffen beider oben genannten stöchiometrischen Relationen zurzeit nicht erbracht ist. Es wird also das Äquivalentverhältnis Chlorat : Sauerstoff = 2 : 1, als unmittelbar der Chloridelektrolyse entnommen, auch als das für unseren Gegenstand maßgebendere anzusehen sein.[1])

Bezüglich des Potentials, bei dem der durch Gleichung 5 veranschaulichte Vorgang vor sich geht, konnten Foerster und Müller feststellen, daß einerseits $\overset{-}{\mathrm{ClO}}$-Ion in dem angegebenen Sinne jedenfalls nicht leichter entladbar wäre als $\overset{-}{\mathrm{OH}}$-Ion gleicher

1) Vergl. S. 60.

Konzentration, und daß andererseits in einer neutralen Hypochloritlösung diese anodische Chloratbildung wahrscheinlich schon bei Anodenpotentialen stattfindet, welche unterhalb der für die Elektrolyse einer gleichnormalen Cloridlösung erforderlichen gelegen ist. Mithin liegt bei normalem $\overline{\mathrm{ClO}}$- und $\overline{\mathrm{Cl}}$-Gehalt das gesuchte Spannungsintervall — immer noch unter der S. 8 gemachten Voraussetzung idealen Konzentrationsausgleiches — zwischen

$$0{,}85 + 0{,}628 = 1{,}48 \text{ und } 1{,}353 + 0{,}628\,^{1)} = 1{,}98 \text{ Volt,}$$

also rund zwischen 1,5 und 2 Volt, ein Intervall, das von dem von Wohlwill angegebenen — allerdings anders interpretierten — nicht sehr verschieden ist.

$\overline{\mathrm{ClO}}_3$-Ion. Was schließlich das zweite durch die Elektrolyse gebildete Anion, das $\overline{\mathrm{ClO}}_3$-Ion betrift, so haben wir seine wichtigsten elektrochemischen Daten schon gelegentlich seiner Beziehungen zu dem $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ion besprochen. Es erübrigt nur noch, die auf seine Entladung bezüglichen Verhältnisse zu erörtern. Wohlwill[2]) fand im Gegensatze zum Hypochloritiou einen für das Chloration charakteristischen Zersetzungspunkt, und zwar für eine an $\mathrm{NaClO_3}$ normale, an $\overline{\mathrm{OH}}$-Ion 0,01 normale Lösung bei 2,36 Volt Elektrodenspannung. Das anodische Entladungspotential des $\overline{\mathrm{ClO}}_3$-Ions bestimmt sich somit zu

$$2{,}36 + 0{,}059 \log \frac{1{,}2 \cdot 10^{-14}}{10^{-2}} = 1{,}66 \text{ Volt.}$$

Wir sehen, daß das $\overline{\mathrm{ClO}}_3$-Ion um rund 0,3 Volt schwerer entladbar ist als selbst das Chlorion, gleiche Konzentrationen vorausgesetzt, und erkennen, daß die Chloratelektrolyse, Abscheidung von $\mathrm{ClO_3}$ unter Chlorsäurebildung und Sauerstoffentwicklung, von allen bei der elektrolytischen Darstellung von Bleichlaugen möglichen Vorgängen am schwierigsten, d. h. bei der höchsten Spannung, nämlich in normaler neutraler Bleichlauge normalen Chloratgehaltes bei

---

1) Bezüglich des ersten Summanden siehe S. 4, bezw. 6; der zweite Summand ist die zur $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Entladung erforderliche Kathodenspannung (S. 15) für die aus der Hydrolyse einer neutralen, normalen Hypochloritlösung berechnete $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen-Konzentration.

Als „neutrale normale" Hypochloritlösung soll hier wie im folgenden eine Bleichlauge bezeichnet werden, die, frei von jedem Alkali- oder Säurezusatz, an Kochsalz und an Hypochlorit, oder richtiger an $\overline{\mathrm{Cl}}$- und an $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ion normal ist. Daß eine solche Lösung trotzdem alkalisch reagiert, wurde schon oben erwähnt.

2) l. c.

1,66 + 0,63[1]) = 2,29 Volt oder rund 2,3 Volt stattfindet. Dazu kommt noch, daß die hier in Betracht gezogenen Verhältnisse äquimolekularer Lösungen von Chlorat und Chlorid in der Praxis gar nicht vorkommen, da ja, wie Foerster[2]) bemerkt, abgesehen von der Hypochloritbildung, die Hälfte des Chlorids in Chlorat umgewandelt sein müßte, sollen die beiden Salze in gleicher Molekülzahl in der Lösung vorhanden sein; es wird also der Unterschied der Entladungspoteniale beider Anionen noch größer sein als oben angegeben, und so der Anteil der Chloratelektrolyse ein ganz unerheblicher sein. Daß dies in der Tat der Fall ist, beobachteten Fogh[3]) und Oettel,[4]) die selbst bei Gegenwart von viel Chlorat in Chloridlösungen keine stärkere Sauerstoffentwicklung fanden als in chloratfreien Lösungen.

Fassen wir nun nochmals die für Hypochlorit und Chlorat haltige Kochsalzlösung gültigen anodischen Verhältnisse zusammen, so erhalten wir, vom Standpunkte der Thermodynamik, bei allmählicher Steigerung der Gesamtspannung — jeweilig normale Konzentration vorausgesetzt — nachstehende Stufenfolge:

1,10 Volt: Wasserelektrolyse unter Entladung von $\overline{\overline{O}}$-Ion zu Sauerstoff von Atmosphärendruck, an einem Anodenmetall, an dem sich Sauerstoff ohne Überspannung entwickeln könnte.

1,29 Volt: elektrochemische Bildung von Chlorat aus Hypochlorit.

1,43 Volt: elektrochemische Bildung von Chlorat aus Chlorid.

1,67 Volt: Wasserelektrolyse unter Entladung der $\overline{OH}$-Ionen zu Ozon, resp. Sauerstoff. — Entladung der O-Ionen zu Sauerstoff von Atmosphärendruck an Platinanoden (mit Berücksichtigung der Überspannung an diesem Metalle).

1,71 Volt: elektrochemische Bildung von Hypochlorit aus Chlorid.

1,353 + 0,628 = 1,98 Volt: Chloridelektrolyse unter Entladung von Chlorion zu Chlorgas von Atmosphärendruck.

Wir erkennen aus dieser Zusammenstellung, daß die bisherigen theoretischen Überlegungen die Bildungschancen von Hypochlorit bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen von vornherein gar nicht

1) Vergl. S. 20 Anm. 1.
2) Zeitschr. für anorg. Chem. **22** (1900), 1.
3) Inauguraldissertation. Jena, 1889.
4) Zeitschr. f. Elektrochem. **1** (1894/95), 474.

günstig erscheinen lassen, indem es bei seiner Entstehung und bei seinem Sich-Behaupten nicht nur mit der elektrolytischen Chloratbildung, sondern auch mit der Sauerstoffentbindung zu konkurrieren hat. Im Grunde genommen, kann dies ja auch gar nicht anders sein, da ja auch die Hypochloritbildung auf rein chemischem Wege durch Einwirkenlassen von Chlorgas auf Alkalilauge theoretisch gegenüber den gleichen Faktoren im Nachteile ist. Daß dennoch hier wie dort die Operation so geleitet werden kann, daß — man könnte sagen — die unwahrscheinlichere Verbindung Hauptprodukt ist, ist eine Folge eines von Ostwald[1]) erkannten allgemeinen Naturgesetzes, welches besagt, daß bei allen Vorgängen nicht gleich der beständigste Zustand erreicht wird, sondern der nächstliegende oder der unter den möglichen Zuständen wenigst beständige. Immerhin sind es die beiden genannten Faktoren, Chloratbildung und Sauerstoffentwicklung, welche in der Tat neben der Hypochloritbildung verlaufen, in einem Betrage, der von den betreffenden Versuchsbedingungen abhängt, und der weiter unten zur Besprechung gelangen wird. Jedenfalls erkennen wir, daß die Kochsalzelektrolyse in ihren Haupt- und Nebenreaktionen einen ziemlich komplizierten Vorgang darstellt, und es ist daher nicht überraschend, daß derselbe, wiederholt zum Gegenstande eingehender theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewählt, sich während langer Zeit einer allseitig befriedigenden Deutung entzog.

Theoretischer Kraftbedarf. Daß eine solche auf ausschließlich energetischem Wege kaum zu erwarten ist, liegt auf der Hand. Wohl aber vermögen die vorstehenden Beziehungen Aufschluß zu geben über den wahren Nutzeffekt der Kochsalzelektrolyse oder, mit anderen Worten, über die in minimo erforderliche Arbeit, welche z. B. nötig ist, um auf elektrochemischem Wege durch Elektrolyse eines Liters $a$prozentiger Kochsalzlösung einen Liter Bleichlauge mit $x\,\%$ aktivem Chlor herzustellen. Es ist also für diesen Fall in Formel 4b

$$(\mathrm{NaClO}) = \frac{10 \cdot x}{2 \cdot 35{,}4} = x'$$

und

$$(\mathrm{NaCl}) = \frac{10a}{58{,}4} - x = a' - x'.$$

Die erforderliche Arbeit A ist — bei vorläufigem Ausschluß aller Nebenvorgänge — offenbar gleich

$$A = 2 \cdot 96540 \cdot x' \cdot E_m,$$

1) Vergl. z.B. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, S. 215.

wenn E_m die mittlere Spannung bedeutet. Letztere ergibt sich aus der Beziehung

$$E_m = \frac{1}{x'}\int_0^{x'} E\,d\,x',$$

wo E die theoretische Mindestspannung für die jeweilige von Null bis x' variable NaClO- und von a' bis $a'-x'$ variable NaCl-Konzentration bedeutet, die sich nach früherem berechnet zu

$$E = 1{,}706 + \frac{RT}{2}\ln\frac{x'}{a'-x'},$$

so daß wir für E_m erhalten

$$E_m = \frac{1}{x'}\int_0^{x'}\left(1{,}706 + \frac{RT}{2}\ln\frac{x'}{a'-x'}\right)dx'.$$

Die Auswertung dieses Integrales bietet selbstverständlich keine Schwierigkeit; wir können jedoch ein einfacheres an dessen Stelle setzen, unter der angenähert gültigen Voraussetzung, daß $a'-x'$ nicht sehr wesentlich von a' verschieden ist, eine Annahme, die für technische Verhältnisse nicht ungerechtfertigt erscheint, da ja in der Praxis aus später zu erörternden Gründen Kochsalz stets in großem Überschusse vorhanden ist.

Dann ist $$E_m = \frac{1}{x'}\int_0^{x'}\left(1{,}706 + \frac{RT}{2}\ln\frac{x'}{a'}\right)dx'.$$

$$= \frac{1}{x'}\left[1{,}706x' + \frac{RT}{2}\left(x'\ln\frac{x'}{a'} - x'\right)\right]$$

$$= 1{,}706 + \frac{0{,}861\cdot 10^{-4}\cdot T}{2}\left(2{,}30\,[1]\log\frac{x'}{a'} - 1\right) \text{ Volt.}$$

Diese Beziehung für E_m gilt für beliebige Temperaturen, da, wie wir vorhin gesehen haben, 1,706 von der Temperatur so gut wie unabhängig ist. Für Zimmertemperatur, also für $T = 273 + 18^0$,

wird daher $$E_m = 1{,}706 + 0{,}0125\left(2{,}30\log\frac{x'}{a'} - 1\right)$$

$$= 1{,}694 + 0{,}0288\log\frac{x'}{a'} \text{ Volt.}$$

Setzen wir hierin noch für x' und a' obige Werte ein, so wird

$$E_m = 1{,}694 + 0{,}0288\log\frac{58{,}4}{2\cdot 35{,}4} + 0{,}0288\log\frac{x}{a}$$

$$= 1{,}692 + 0{,}0288\log\frac{x}{a}$$

---

1) 2,30 ist der Modul der natürlichen Logarithmen in bezug auf Briggsche.

oder abgerundet, ohne wesentliche Änderung gegenüber der Normalspannung:

$$E_m = 1{,}69 + 0{,}029 \log \frac{\%\ \text{akt. Chlor}}{\%\ \text{Kochsalz}}\ \text{Volt},$$

woraus sich dann die jeweilig erforderliche Arbeit nach der gegebenen Formel leicht berechnet. Zur Bildung von 1 g aktiven Chlors bedarf es nach dem Faradayschen Gesetze

$$\frac{96540}{35{,}4} = 2727\ \text{Coul.},$$

mithin beträgt die erforderliche Minimalarbeit zur Darstellung von n Liter $x$prozentiger Bleichlauge ($10x$ g akt. Chlor im Liter) aus $a$prozentiger Kochsalzlösung:

$$A = 2727 \cdot 10 \cdot nx \cdot \left(1{,}69 + 0{,}029 \log \frac{x}{a}\right) \text{Volt-Coul. (Joule)}$$

$$= 46000\, nx + 791\, nx \log \frac{x}{a}\ \text{Volt-Coul.}$$

$$= 12{,}78\, nx + 0{,}22\, nx \log \frac{x}{a}\ \text{Wattstunden.}$$

Ist ein Liter einer 1prozentigen Bleichlauge zu erzeugen, so ergibt unsere Formel:

$$A = 12{,}78 - 0{,}22 \log a\ \text{Wattstunden.}$$

Die Erzeugung des nächsten, zweiten Prozents aktiven Chlors beansprucht eine etwas größere Arbeit, und zwar, wie sich leicht ergibt, um $0{,}22 \log \frac{2^2}{1^1}\ W^h$ mehr, die Erzeugung des dritten Prozents um $0{,}22 \log \frac{3^3}{2^2}\ W^h$ mehr als die des ersten Prozents, und nach diesem Schema weiter. Wie man sieht, ist theoretisch der Energieunterschied bei steigendem Gehalt an aktivem Chlor nicht sehr beträchtlich, wie dies ja auch nicht anders sein kann, da die betreffenden Konzentrationen unter dem Logarithmus stehen.

Um den Vergleich des hier angegebenen, für die ideale Kochsalzelektrolyse gültigen Kraftbedarfs mit den tatsächlichen technischen Verhältnissen zu erleichtern — und ein derartiger Vergleich soll mit Zweck unserer Darlegungen sein — fragen wir nach dem Kraftverbrauch für 1 kg akt. Chlor in 100 l bei einer Salzkonzentration von 20 kg im Hektoliter; dann ist $x = 1$, $a = 20$ und $n = 100$; wir bekommen somit

$$A = 1278 - 22 \log 20\ W^h$$
$$= 1{,}25\ Kw^h,$$

während hierzu in der Praxis — um vergleichsweise ein von Engelhardt[1]) angegebenes Beispiel heranzuziehen — 5,7 Kw^h erforderlich sind. Dies gibt einen Kraftnutzeffekt von $\frac{1,25}{5,7} = 22\,^0/_0$, und ähnliche, oft noch weit ungünstigere Ausbeuten erhält man bei anderen Salz- und Chlorkonzentrationen.

Bei Diskussion des so gewonnenen Kraftminimums ist vor allem darauf zu achten, daß, wie schon bemerkt, unsere theoretischen Zahlen nur für unerreichbare Grenzfälle gelten, daß sie insbesondere eine unendlich kleine Stromdichte, also unendlich langsamen Elektrolysenverlauf zur Voraussetzung haben.

Der durch den Ohmschen Widerstand des Elektrolyten bedingte Spannungsabfall JW blieb bei unserer Betrachtung unberücksichtigt, da wir es ja bei unseren Entwicklungen ausschließlich mit den Vorgängen an den Elektroden, losgelöst von den durch die Apparaten- und Elektroden-Dimensionen gegebenen Zufälligkeiten und Nebenumständen, zu tun hatten. In der Praxis wird jedoch das Glied JW nicht unerhebliche Beträge annehmen und auch annehmen müssen, einmal weil den Apparatentyps aus technischen Gründen nicht immer gerade die Dimensionen für möglichst kleine Elektrolytwiderstände gegeben werden können, insbesondere aber auch deshalb, weil aus sehr triftigen kommerziellen Rücksichten die Apparateneinheit nach Tunlichkeit ausgenützt, die Stromdichte also möglichst hoch genommen werden muß, womit übrigens, wie wir sehen werden, auch den theoretisch-praktischen elektrochemischen Forderungen Rechnungen getragen ist.

Letzterer Umstand hat noch zwei weitere Begleiterscheinungen im Gefolge, welche speziell für die Kochsalzelektrolyse von Belang sind. Die vom Elektrolyten verschlungene Energie J^2W setzt sich in Wärme um und bedingt eine erhebliche Temperaturerhöhung der Flüssigkeit; da jedoch aus später zu erörternden Gründen die NaCl-Elektrolyse gerade bei niedriger Temperatur stattzufinden hat, so muß, um die Erwärmung hintanzuhalten, die Lösung während der Elektrolyse hinreichend gekühlt werden; die bei vielen anderen Prozessen von selbst eintretende teilweise Nutzbarmachung der Stromwärme durch Erhöhung der elektrolytischen Leitfähigkeit infolge steigender Temperatur bleibt also in unserem Falle außer Betracht. Selbstverständlich nimmt dieser Stromeffekt mit zunehmender Leitfähigkeit des Elektrolyten ab. Über die Abhängig-

1) Hypochlorite und elektr. Bleiche; techn.-konstr. Theil. S. 168.

keit der letzteren von der Konzentration gibt nachstehende Tabelle Aufschluß:

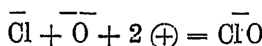
Tabelle II.[1])

Gewichtsprozente NaCl	g-Mole NaCl pro Liter	Leitfähigkeit bei 18° C. $\frac{1}{\text{cm} \cdot \text{Ohm}}$
5	0,884	0,0672
10	1,830	0,1211
15	2,843	0,1642
20	3,924	0,1957
25	5,085	0,2135
26	5,325	0,2151
26,4	5,421	0,2156

Viel verwickelter ist die zweite der oben erwähnten Begleiterscheinungen. Bei wachsender Stromdichte werden sich nämlich die Elektrodenvorgänge dadurch komplizieren, daß die primären, unmittelbar elektrolytischen Vorgänge, die dem Faradayschen Gesetze gemäß verlaufen, und die sie begleitenden sekundären chemischen Vorgänge, die an die bezüglichen Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeiten gebunden sind, nicht mehr gleichen Schritt zu halten vermögen. Die Folge hiervon wird sein, daß die für die vorstehende Theorie wesentlichste Bedingung, daß sämtliche Vorgänge im Gleichgewichte, also reversibel verlaufen, nicht mehr zutrifft: die Kochsalzelektrolyse wird praktisch zu einem irreversiblen Vorgang. Irreversible Elektrolysen bedürfen aber zu ihrer Bewerkstelligung unter allen Umständen eines höheren Arbeitsaufwandes, da die neben den rein elektrolytischen Vorgängen verlaufenden chemischen Prozesse im Ungleichgewichte, von selbst, also unter Abnahme von freier Energie vor sich gehen. Unter diesen Umständen gewinnt naturgemäß die Frage, nach dem **Reaktionsmechanismus** erhöhte Bedeutung, eine Frage, die bisher ganz außer Diskussion blieb, und der wir uns nun zuwenden wollen.

Mechanismus der $\overline{\text{ClO}}$-Erzeugung.

Es ist ja in der Tat von vornherein wenig wahrscheinlich, daß unsere, speziell die energetischen Beziehungen gut veranschaulichende Hauptgleichung



$$\overline{\text{Cl}} + \overline{\overline{\text{O}}} + 2 \oplus = \overline{\text{ClO}}$$

auch die Kinetik der Hypochloritbildung in seiner Gänze auszudrücken vermag. Nach dieser Gleichung bestände die elektro-

1) Aus Kohlrausch und Holborn, „Leitfähigkeit der Elektrolyte".

lytische Erzeugung von Bleichlauge in einer Wasserelektrolyse m Chlornatrium als negativen Depolarisator. Unter Depolarisatc versteht man bekanntlich jeden Zusatz zum Elektrolyten, der di Fähigkeit besitzt, die Entionisierung der betreffenden Ionen be einem Elektrodenpotential zu ermöglichen, das unterhalb des zu Abscheidung des freien entionisierten Produktes erforderliche gelegen ist, indem letzteres mit dem Depolarisator eine Verbindun eingeht, aus deren freier Bildungsenergie die Elektrolyse ihre Spannungsgewinn schöpft. Die freie Bildungsenergie der Anlagerun von Sauerstoff von Atmosphärendruck an $\bar{Cl}$-Ion zu $Cl\bar{O}$-Ion is nun aber, wie wir bereits nach früherem wissen, negativ, d. h. da $Cl\bar{O}$-Ion entsteht aus seinen Komponenten nicht unter Arbeits leistung, sondern unter Arbeitsverbrauch. Es kann also, soll e sich elektrolytisch bilden, gegenüber der einfachen Wasserzersetzun nur unter Spannungserhöhung erzeugt werden. Aus diesem Grund bezeichneten wir oben das Kochsalz oder richtiger das $\bar{Cl}$-Ion a negativen Depolarisator, und dies müßte es plausibel machen, daß wäre zur Hypochloritbildung wirklich geradezu die Entladun von $\bar{\bar{O}}$-Ionen erforderlich, der Sauerstoff lieber als Gas von Atmo sphärendruck entweichen als sich hochgedruckt an $\bar{Cl}$-Ionen anlager würde. Die Wohlwillschen[1]) Versuche bestätigen diese Folgerung indem innerhalb des Spannungsbereiches, in welchem einersei die Entbindung gasförmigen Sauerstoffs ermöglicht ist und sich an dererseits Hypochlorit wohl nur auf dem Wege der Sauerstoff Entladung und -Anlagerung bildet, der Nutzeffekt an demselbe nur einige wenige Prozente der Stromarbeit betrug, indem parall zur Hypochloritbildung sehr reichliche Sauerstoffentwicklung eintra

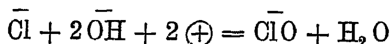
Eine der primären direkten Hypochloritbildung, wie dieselb durch obige Gleichung in der einfachsten Form ausgedrückt wir günstige Abänderung erfahren diese Verhältnisse allerdings insofer als zur Abscheidung gasförmigen Sauerstoffs von Atmosphärendruc es noch einer Überspannung bedarf, die, wie wir gesehen habe für verschiedene Anoden einen verschiedenen Wert erlangt und fü Platin, das als unangreifbares Metall besonders in Betracht komm etwa 0,57 Volt beträgt; hierdurch rückt die Spannung der effektive Wasserzersetzung auf 1,67 Volt hinaus, liegt also zwar immer noc nicht oberhalb, doch nahe der der theoretischen Kochsalzelektrolys so daß diese mit der Sauerstoffentwicklung aus den $\bar{\bar{O}}$-Ionen i nicht höherem Grade zu konkurrieren hat, als mit der aus $\bar{OH}$-Ione

1) l. c.

die bezüglich der Potentialhöhe mit der ersteren koinzidiert. Ob übrigens unter diesen Verhältnissen der Hypochloritsauerstoff der einen oder anderen Ionenart entnommen ist, würde sich der Entscheidung entziehen und ist auch für den tatsächlichen Effekt ohne Belang.

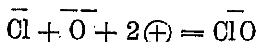
Liegen also die Chancen dieser Art der Hypochloritbildung wenig günstig, so treten diese im Vergleiche zu der weiteren Bildungsmöglichkeit vollends zurück, die im Prinzipe darauf beruht, daß nicht $\bar{\bar{O}}$-Ionen entladen werden, um mit $\bar{Cl}$-Ionen zu reagieren, sondern $\bar{Cl}$-Ionen entladen werden, um mit $\bar{\bar{O}}$-Ionen in Reaktion zu treten. Daß letztere Entstehungsweise gegenüber der ersteren weitaus an Wahrscheinlichkeit gewinnt, ist unmittelbar klar; sind doch Chlorionen in neutraler Kochsalz- und Bleichlauge an der Anode in ungeheuer viel größerer Konzentration vorhanden, als die von der geringfügigen Dissoziation des Wassers herrührenden $\bar{OH}$- oder gar $\bar{\bar{O}}$-Ionen, so daß schon das — allerdings nicht immer ganz verläßliche — Gefühl nahelegt, daß bei den anodischen Entladungsvorgängen in Chloridlösung die Chlorionen auf alle Fälle, insbesondere bei den Stromverhältnissen der technischen Elektrolyse, eine sehr erhebliche Rolle spielen werden.

Auf Grund dieser Erwägungen ist denn auch mit Recht die Anlagerung primär entladener $\bar{\bar{O}}$-Ionen an $\bar{Cl}$-Ionen, die auf kürzestem und — sit venia verbo — reversibelstem Wege zu $\bar{ClO}$-Ion führen würde, von keiner Seite als die für Hypochloritbildung wesentliche Hauptreaktion angesehen worden, die Möglichkeit eines solchen Reaktionsmechanismus allerdings auch von keiner Seite bestritten worden. Letzterer wurde ja durch die bei möglichst niederer Spannung ausgeführten Elektrolysen in den schon zitierten Arbeiten von Wohlwill und von Foerster und Müller mehr als wahrscheinlich gemacht, und speziell in jüngster Zeit ist von den beiden letzteren Forschern ein Reaktionsverlauf von der Form



$$\bar{Cl} + 2\,\bar{OH} + 2\,\oplus = \bar{ClO} + H_2O$$

als sehr wohl denkbarer Nebenvorgang erörtert worden, der von ihnen allerdings mehr im Sinne Habers[1]) verlaufend gedacht wird, doch auch in der etwas veränderten Gestalt[2])



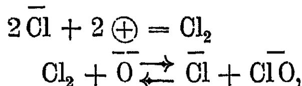
$$\bar{Cl} + \bar{\bar{O}} + 2\,\oplus = \bar{ClO}$$

in unserem Sinne diskutiert werden kann.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 16 (1898), 198, 329. Vergl. S. 36.

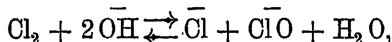
2) Die weiter unten besprochene Auffassungsweise Habers ist wohl formell, nicht aber reaktionskinetisch mit der hier erörterten identisch.

Wie dem auch sei, im Vordergrunde steht, aus den angeführten Gründen, jedenfalls die Hypochloritbildung auf dem Wege oder, wie wir sagen dürfen, auf dem Umwege der Chlorentladung, die wir in das folgende Gleichungsschema kleiden können:



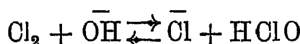
$$2\,\overline{Cl} + 2\oplus = Cl_2$$
$$Cl_2 + \overline{\overline{O}} \rightleftarrows \overline{Cl} + \overline{ClO},$$

resp. um die bisher unbestimmbaren $\overline{\overline{O}}$-Ionen zu umgehen,



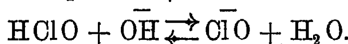
$$Cl_2 + 2\,\overline{OH} \rightleftarrows \overline{Cl} + \overline{ClO} + H_2O,$$

welch letztere Gleichung wir zweckmäßig in die beiden Partialvorgänge uns zerlegt denken:



$$Cl_2 + \overline{OH} \rightleftarrows \overline{Cl} + HClO$$

und



$$HClO + \overline{OH} \rightleftarrows \overline{ClO} + H_2O.$$

Verläuft dieser Vorgang in allen seinen Phasen, sowohl in seinem rein elektrolytischen als in seinem chemischen Teile, streng reversibel, dann fällt offenbar die Spannung für die auf diesem Wege erfolgende Hypochloritbildung zusammen mit der auf dem vorbesprochenen Wege gültigen, da ja die Thermodynamik keinem Reaktionsmechanismus zu präjudizieren vermag. Mithin ist auch in diesem Falle für neutrale Bleichlösungen die Anodenspannung

$$E_A = 1{,}078 - 0{,}0295 \log [\overline{Cl}],$$

worin 1,078 Volt — im Sinne der hier zur Besprechung gelangenden Reaktionskinetik — die Spannung bedeutet, bei der in „neutraler" Lösung[1]) und bei normaler $\overline{Cl}$-Konzentration Chlorion entladen werden muß, um reversibel Hypochlorit zu geben. Soll andererseits die Chlorabscheidung so erfolgen, daß Chlor unter Atmosphärendruck gasförmig zu entweichen vermag, so ist — wieder in normaler Chlorionen-Lösung — nach früherem eine Spannung von 1,35 Volt erforderlich. Wir erkennen, daß die Hypochloritbildung über



$\overline{Cl}$-Ion $\rightarrow$ Chlorgas$_{\text{Hypochlorit-Gleichgewicht}}$

gegenüber dem Vorgang



$\overline{Cl}$-Ion $\rightarrow$ Chlorgas$_{\text{Atmosphärendruck}}$

1) Ist allgemein die Konzentration der $\overline{OH}$-Ionen $[\overline{OH}]$, so findet die zu Hypochlorit führende reversible Entladung des Chlorions bei der Anodenspannung $E \doteq 1{,}706 + 0{,}059 \log 1{,}2 \cdot 10^{-14} + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[\overline{ClO}]}{[\overline{Cl}]\,[\overline{OH}]^2} = 0{,}88 + 0{,}029 \log \frac{[\overline{ClO}]}{[\overline{Cl}]\cdot[\overline{OH}]^2}$ Volt statt, also bei mit steigender Alkalität stark fallenden Potentialen.

1228

einen Depolarisationsvorgang im eigentlichen Sinne darstellen würde. Wir haben uns bloß die Frage vorzulegen, ob und in welchem Grade diese Depolarisation bei der Kochsalzelektrolyse in Wirksamkeit tritt, mit anderen Worten, wo in dem Spannungsintervalle zwischen 1,08 (bei neutraler Lösung) und 1,35 Volt die Hypochloritbildung tatsächlich einsetzt. Wohlwill[1]) war der erste, welcher diese wichtige Frage zur Entscheidung brachte, und zwar mit Hife der Nernst-Glaserschen Knickpunktmethode, welche bei Verfolgung der Strom-Spannungskurve die Unstetigkeiten in derselben, also das Einsetzen eines neuen Vorganges zu eruieren erlaubt. Bei Aufnahme der Zersetzungskurve einer Lösung von 0,01 n NaOH und $\frac{1}{1}$ n NaCl fand nun Wohlwill außer dem Hydroxylknick einen zweiten scharfen Knickpunkt bei 2,07 Volt. Hier also findet ein der Chlorentladung entsprechender neuer Vorgang statt. Es ist dies bei einem Anodenpotential von 2,07 Volt minus Kathodenspannung $= 2{,}07 + 0{,}058 \log \frac{0{,}6 \cdot 10^{-14}}{10^{-2}}$[2]) $= 1{,}36$ Volt. Bei einer an NaCl normalen und an NaOH 0,001 normalen Lösung wurde der analoge Knick bei 2,00 Volt gefunden, also einem Anodenpotential von $2{,}00 + 0{,}058 \log \frac{0{,}6 \cdot 10^{-14}}{10^{-3}} = 1{,}35$ Volt. Den Verlauf der aufgenommenen Zersetzungskurven veranschaulicht nachstehend Fig. 1. Verglichen mit der elektrolytischen Entwicklung von Chlorgas findet also die Hypochloritbildung anodischerseits gar nicht unter Depolarisation statt, sondern just am oberen Grenzpunkt des vorhin bezeichneten Spannungsintervalls, bei der nämlichen Anodenspannung, die für Chlorentwicklung erforderlich ist.

Dieses Zusammenfallen des Hypochloritpunktes mit der Zersetzungsspannung von Chlorion zu Chlorgas von Atmosphärendruck beweist nicht nur, daß die elektrolytische Hypochloritbildung irreversibel verläuft, was ja nur ein anderer Ausdruck dafür ist, daß an der Anode die erwartete Depolarisation nicht eintritt, sondern zeigt auch hinsichtlich des Mechanismus dieser Bildung, daß der letzteren die elektrolytische Abscheidung von atmosphärischem Chlorgas vorausgeht. In einer ausführlichen Untersuchung über die Kochsalzzerlegung konnten Lorenz und Wehrlin[3]) bestätigen, daß bei der Elektrolyse alkalischer (und daher selbstverständlich auch

---

1) l. c.

2) Für Zimmertemperatur (18°).

3) Zeitschr. f. Elektrochem. 6 (1899/1900), 389, 408, 419, 437, 445, 461.

neutraler) Chloridlösungen die Anode dauernd mit Chlor beladen sei, daß also der primär anodische Vorgang in einer elektrolytischen Chlorabscheidung bestehe. Zu diesen elektrochemischen Beweisen gesellt sich noch ein rein chemischer, der von Müller[1]) erbracht wurde, und der als sehr schöne Bestätigung obiger Potentialmessungen besonders registriert zu werden verdient. Elektrolysiert man nämlich eine neutrale Chlornatriumlösung in einer Platin-

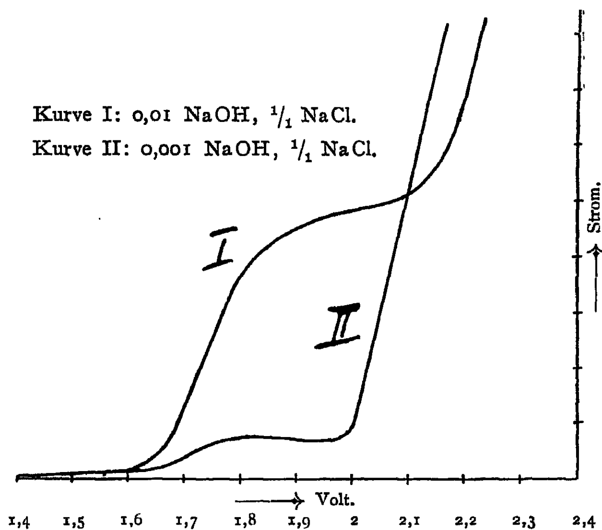


Fig. 1.

schale, die man zugleich als Anode benützt und in eine Kältemischung einsetzt, unter Anwendung eines gekühlten Platintiegels als Kathode, so beobachtet man an den Wandungen der Schale eine gelblichgrüne Belegung, die allmählich zu einer Kristallmasse anwächst und sich als Chlorhydrat zu erkennen gibt.

Ist nun auf diese Weise der primäre Anodenvorgang allseitig sichergestellt, so wirft sich von selbst die Frage auf, wie entsteht aus dem abgeschiedenen Chlor Hypochlorit, welches Schicksal erleidet dieses Chlor. Bei der Beantwortung dieser Frage, die uns dank der schönen und ausgedehnten Untersuchungen,[2]) die sich

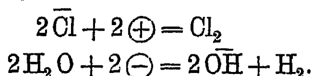
---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22** (1900), 33.

2) Bemerkt sei, daß die hier gegebene Theorie der elektrolytischen Hypochloritbildung als rein sekundäre Einwirkung zwischen elektrolytisch primär vorgebildetem Chlor und Alkali, wohl als die nächstliegende, auch historisch die erste war, indem einer der ersten wissenschaftlichen Forscher auf diesem Gebiete, F. Oettel, dessen grundlegende Arbeiten (vergl. insbesondere Zeitschr. f. Elektrochem. **1** [1894/95], 354, 474) über die elektro-

mit diesem Gegenstande befaßt haben, zu einem sehr klaren Einblick in den Verlauf der bei der Kochsalzelektrolyse quantitativ vorherrschenden Reaktionen führen wird, wollen wir, unserem Durchführungsprinzip getreu zunächst den energetischen Standpunkt hervorkehrend, zurückgreifen auf die schon früher gemachte Bemerkung, daß nämlich — abgesehen von jedem Reaktionsmechanismus — die besprochenen Untersuchungen übereinstimmend das Resultat ergeben, daß die Hypochloritbildung irreversibel erfolgt.

Der Sitz dieser Irreversibilität kann ein doppelter sein: entweder an der Elektrode selbst, indem der Druck von einer Atmosphäre, der dem abgeschiedenen Chlor zukommt, höher ist, als seinem Gleichgewichte mit der umgebenden Hypochloritkonzentration entspricht, oder innerhalb des Elektrolyten, indem die bisher stets vorausgesetzte, ununterbrochene und ungestörte Konzentrationsidentität in allen Punkten des Elektrolyten in Wirklichkeit nicht erfüllt ist, so daß durch Konzentrationsdifferenzen einem Konzentrationsausgleich durch Diffusion und dadurch einem Verluste an freier Energie Raum gegeben ist.[1]) Dies erscheint nun in der Tat nicht nur als höchst plausibel, sondern geradezu als unvermeidlich, denn wir haben schon bei unseren einleitenden Betrachtungen erkannt, daß Beichlauge, wie sie durch Elektrolyse gewonnen wird, sich darstellt als das Resultat zweier räumlich getrennter Reaktionen, des acidifizierenden Anoden- und des alkalifizierenden Kathodenvorganges, die wir nun auf Grund unserer obigen Auseinandersetzungen in die geeignetere Form bringen können:



$$2\bar{Cl} + 2\oplus = Cl_2$$
$$2H_2O + 2\ominus = 2\bar{OH} + H_2.$$

Wohl wird der zur Darstellung von Hypochloritlauge im allgemeinen hiernach erforderliche Konzentrationsausgleich zwischen Anoden- und Kathodenzonen durch eine, sei es infolge von Zirkulation künstliche, sei es durch die kathodische Gasentweichung selbsttätige Durchrührung erleichtert und gefördert, aber schon oben nannten wir eine Durchmischung, die zu einem in jedem Zeitmoment völlig

chemische Darstellung unterchlorigsaurer und chlorsaurer Salze für unseren Gegenstand zu großer und erfolgreicher Bedeutung wurden, gewissermaßen instinktiv denselben Standpunkt vertrat (siehe z. B. auch Chem. Ztg. **18** [1894] 69), der, wie wir sehen, späterhin durch die den Oettelschen Arbeiten folgenden und durch letztere vielfach angeregten Untersuchungen aufs beste bestätigt wurde.

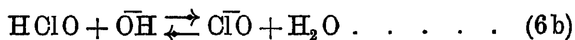
1) Daß die Irreversibilität auch an beiden Orten gleichzeitig auftreten kann, bedarf keiner besonderen Erwähnung.

homogenen Elektrolyten führen würde, eine ideale, also unerreichbare. Denn abgesehen davon, daß zu diesem Zwecke der Ausgleich in der ganzen Ausdehnung des Elektrolyten mindestens gleichen Schritt halten müßte mit der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit, ist zu beachten, — was von allgemeiner Bedeutung ist und speziell in technischen Kreisen mehr berücksichtigt werden sollte — daß die Bewegung einer Flüssigkeit an einer festen Wand — Bewegung des Elektrolyten an den Elektroden vorbei — stets so vor sich geht, daß an letzteren infolge der Reibung eine, wenn auch nur äußerst dünne, ruhende resp. in etwas weiterer Entfernung sich nur verzögernd bewegende Flüssigkeitsschicht zurückbleibt, die durch beschleunigte Rührung wohl in ihrer Dicke verkürzt, nicht aber ganz zum Verschwinden gebracht werden kann, und deren Zusammensetzung, von den spezifischen Elektrodenvorgängen zunächst und in erster Linie abhängig, trotz guter Durchmischung von der im Innern des Elektrolyten wesentlich verschieden sein kann. Da nun für das Elektrodenpotential nur die Konzentrationsverhältnisse in nächster Nachbarschaft der Elektrode in Betracht kommen, so wird ersichtlicherweise die auch wesentlich durch die Vorgänge der elektrolytischen Überführung beeinflußte Zusammensetzung dieser adhärierenden Schicht, die sich mit dem übrigen Elektrolyten im allgemeinen nur langsam, weil nur auf dem Wege der Diffusion, auszugleichen vermag, für die primären elektrolytischen Vorgänge von Bedeutung sein. Es wird daher unsere bisherige Voraussetzung, daß Anoden- und Kathodenvorgang sich in identischer Lösung abspielen, nicht erfüllt sein, vielmehr werden wir an der Kathode eine $\overline{OH}$-haltige, an der Anode — den früheren Befunden zur Folge — eine mit Chlor von Atmosphärendruck gesättigte Lösung anzunehmen haben.

Die Folge hiervon wird ein doppelter Diffusionsstrom sein, des Chlors von der Anode weg zur Kathode und der $\overline{OH}$-Ionen von der Kathode weg zur Anode hin. Wo beide sich treffen, bildet sich Hypochlorit auf rein chemischem Wege, gemäß den schon S. 29 angeführten Gleichungen



$$Cl_2 + \overline{OH} \rightleftarrows \overline{Cl} + HClO \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6a)$$



$$HClO + \overline{OH} \rightleftarrows \overline{ClO} + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6b)$$

von denen die erste nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung[1]) ($t = 25^{0}$)

1) Vergl. Foerster u. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 921.

$$\frac{[\overset{-}{Cl}]\cdot[HClO]}{[Cl_2]\cdot[\overset{-}{OH}]} = \frac{[\overset{-}{Cl}][\overset{+}{H}][HClO]}{[Cl_2]}\cdot\frac{1}{1{,}2\cdot10^{-14}} = (\text{nach S. 9})\ \frac{448\cdot10^{-6}}{1{,}2\cdot10^{-14}}$$
$$= 373\cdot10^{8} \quad . \quad . \quad (7\,a)\,.$$

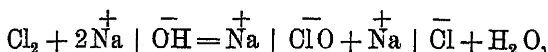
die zweite:

$$\frac{[\overset{-}{ClO}]}{[HClO]\,[\overset{-}{OH}]} = \frac{1}{K_4} = 3{,}7\cdot10^{6} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7\,b)$$

oder, beide vereinigt, die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{[\overset{-}{Cl}]\cdot[\overset{-}{ClO}]}{[Cl_2]\,[\overset{-}{OH}]^2} = 1{,}38\cdot10^{17} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7\,c)$$

verlangen. Die weitaus größte Menge des Hypochlorits bildet sich also — in neutraler Lösung — nicht primär an der Elektrode selbst, sondern sekundär im Innern des Elektrolyten durch gegenseitige Einwirkung von Chlor und Alkali, etwa nach derselben Reaktion, die sich beim Einleiten von Chlorgas in Alkalilauge abspielt, nämlich nach der bekannten Gleichung



$$Cl_2 + 2\overset{+}{Na}\mid\overset{-}{OH} = \overset{+}{Na}\mid\overset{-}{ClO} + \overset{+}{Na}\mid\overset{-}{Cl} + H_2O,$$

deren Verlauf quantitativ durch Ausdruck 7c geregelt wird, nur daß dem rein chemischen Umsatz der Zwischenprodukte Chlor und Alkali deren elektrochemische Darstellung vorausgeht. Bei dieser Umsetzung entsteht laut Gleichung 6a in erster Reihe unterchlorige Säure, die mit weiteren Hydroxylionen nach Gleichung 6b Hypochlorit liefert. Je mehr Alkali zugegen ist, desto mehr tritt die erste Reaktion gegenüber der zweiten zurück; je weniger Alkali, resp. je mehr Chlor (Chlor im „Überschuß“) vorhanden ist, desto mehr wird die Bildung der unterchlorigen Säure begünstigt. Die letzteren Verhältnisse bilden sich also — bei ruhendem Elektrolyten — in der Anode benachbarten Zonen in höherem Grade aus als in entfernteren, während in der Kathodengegend, wo Alkali vorherrscht, die erste Reaktionsphase kaum mehr in Betracht kommt.

Wir sagten vorhin „die weitaus größte Menge“, denn in kleinem Umfange wird Hypochlorit auch unmittelbar an der Anode entstehen, indem sich daselbst das unter Atmosphärendruck herauselektrolysierte Chlor mit der neutralen Kochsalzlösung ins Gleichgewicht setzt. Bis zu welchem Betrage dies der Fall ist, lehren obige Gleichungen, bezw. die früher angegebenen Formeln für die Hydrolyse des Chlors. Da nämlich zunächst[1]) sehr angenähert

1) Sind im weiteren Verlaufe der Elektrolyse $\overset{-}{ClO}$-Ionen auf später noch näher zu erörternde Weise bis an die Elektrode gelangt, und zwar entweder etwa ausnahmsweise unter Bedingungen, die deren längeres Ver-

$[\overset{+}{H}] = [HClO]$, so erhält man, wenn $[\overset{-}{Cl}] = 1$ gesetzt wird, und da $[Cl_2] = 0{,}06$,

$$[\overset{+}{H}] = [HClO] = \sqrt{0{,}06 \cdot 448 \cdot 10^{-6}} = 5{,}2 \cdot 10^{-3}$$

und $$[\overline{ClO}] = 4{,}4 \cdot 10^{-8}.$$

Daß bei geringerem Kochsalz- sowie bei wachsendem $\overline{OH}$-Gehalt diese $\overline{ClO}$-Konzentration steigt, wird durch obige Gleichungen unmittelbar qualitativ und quantitativ veranschaulicht.

Wir sehen, daß diese in nächster Nachbarschaft der Anode auftretenden Hypochloritmengen unter den angegebenen Verhältnissen jedenfalls nur einen ganz geringen Betrag erreichen, und erkennen gleichzeitig, daß eben deshalb die Diffusion von der Anode in den Elektrolyten hinein lediglich von Chlorgas besorgt werden wird, während die $\overline{ClO}$-Diffusion gerade den umgekehrten Weg geht, nämlich vom Innern des Elektrolyten an die Anode vorzudringen sucht. Wie nun aber dieser unmittelbar anodische Hypochloritanteil entsteht, bezw. nachgebildet wird, ob dies etwa auf primärem, elektrolytischem Wege erfolgt, oder aber, wie im Innern des Elektrolyten, auf sekundäre, chemische Weise durch Einwirkung des Chlors auf die wässerige Lösung, dies ist im Grunde genommen eine Frage mehr untergeordneter Bedeutung, die sich wohl auch mit Sicherheit nicht wird entscheiden lassen. Foerster und Müller[1]) treten zugunsten der ersteren Auffassung ein, und diese akzeptierend, gelangen wir mit diesen Forschern zu der vereinfachten Annahme eines reversiblen Anodenvorganges, indem Chlor in neutraler Lösung tatsächlich unter jenem Drucke herauselektrolysiert wird, der dem mit dem umgebenden Hypochlorit im Gleichgewicht befindlichen Chlordrucke entspricht, verlegen also die Irreversibilität der Hypochloritdarstellung um so mehr in den Elektrolyten selbst.

Scheint also auf diese Weise der Mechanismus der Elektrolyse neutraler Chloridlösung, soweit sie zu Hypochlorit führt, hinreichend festgesetzt, so bleibt dennoch noch eine Lücke, an der wir nicht vorübergehen wollen, wenn wir dieselbe auch nicht auszufüllen

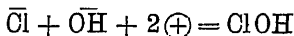
---

weilen daselbst gestatten (vergl. S. 88), oder aber unter Umständen, die deren Entladung bedingen, so ist obige Gleichsetzung nicht mehr statthaft, da die $\overset{+}{H}$-Ionen — in letzterem Falle aus dem Entladungsprozesse selbst hervorgehend — von den $\overline{ClO}$-Ionen zu unterchloriger Säure weggefangen werden.

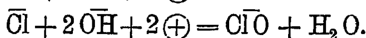
1) Zeitschr. f. Elektrochem. **9** (1903), 171.

vermögen. Es fragt sich nämlich, inwiefern die Spannung von 1,35 Volt einen ausgezeichneten Punkt darstellt, weshalb gerade bei diesem Werte die Hypochloritbildung im Elektrolyten erhebliche Beträge anzunehmen beginnt. Für entweichendes Chlorgas hat 1,35 Volt wohl singuläre Bedeutung, in unserem Falle aber entweicht kein Chlor, (zumal nicht in z. B. ursprünglich schwach alkalischer Lösung, für die ja dieselben Beziehungen gelten), sondern diffundiert nur in die Lösung hinein; nimmt man an, was wohl auch Foerster und Müller gelegentlich tun, daß eben auch das Diffusionsvermögen von Chlor gerade bei 1,35 Volt einen hinreichenden und praktisch erheblichen Betrag erreicht, etwa weil unter diesen Verhältnissen die betreffende Flüssigkeitszone mit Chlor gesättigt ist, so beantwortet man hiermit die Frage nicht, sondern schiebt sie nur eine Spanne weit hinaus, denn dann ist es eben der sich eigentlich in überraschender Form äußernde Zusammenhang zwischen zwei verschiedenen physikalischen Erscheinungen — jeweilige (?) Sättigungskonzentration und Diffusionsgeschwindigkeit —, der eine Aufklärung erheischt. Die Frage ist, soweit mir bekannt, von diesem Gesichtspunkte noch nicht untersucht worden und mag auch hier nicht weiter diskutiert werden.[1]) Nur der bezügliche Hinweis sollte der Vollständigkeit halber nicht unterlassen werden.

Ist nun auch durch die genannten experimentellen Ergebnisse der Vorgang der Hypochloritbildung wenigstens in seinem weitaus überwiegendsten Verlaufe sicher gestellt, so darf doch eine anderweitige Auffassung nicht unerwähnt bleiben, die von Haber und Grinberg[2]) vertreten wurde und wiederholt den Gegenstand vielseitiger Diskussion bildete. Der Habersche Gedankengang reiht sich gut unseren bisherigen beiden Varianten an: Nahmen wir nämlich zunächst im Anschluß an unsere schematische Bildungsgleichung ausschließliche Entladung von $\overline{O}$-Ion an, dann weiterhin übergehend zu den Versuchsresultaten Wohlwills, Foersters und anderer ausschließliche Entladung von $\overline{Cl}$-Ion, so ist der Habersche Standpunkt gewissermaßen ein vermittelnder, indem dieser Forscher sich Hypochlorit durch die gleichzeitige Entladung von $\overline{O}$-, resp. $\overline{OH}$-Ion und $\overline{Cl}$-Ion entstanden denkt:



$$\overline{Cl} + \overline{OH} + 2\oplus = ClOH$$

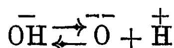


$$\overline{Cl} + 2\overline{OH} + 2\oplus = Cl\overline{O} + H_2O.$$

1) Eine wesentliche Aufklärung brächte der experimentelle Entscheid, ob in unserem Falle die Spannung, bei der die Hypochloritbildung intensiv einsetzt, vom äußeren Drucke abhängig oder unabhängig ist.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16** (1898), 198, 329.

Formell ist diese Auffassung von unserer ursprünglichen schematischen kaum verschieden, wenn man sich das $\overline{OH}$-Ion nach der Gleichung:



$$\overline{OH} \rightleftarrows \overset{--}{O} + \overset{+}{H}$$

dissoziiert und dieses abdissoziierte $\overset{--}{O}$-Ion entladen denkt, wohl aber ist die von Haber gegebene Interpretation eine andere, indem nach derselben die beiden zugeführten positiven Elektrizitätsmengen nicht durch die beiden negativen Ladungen des $\overset{--}{O}$-Ions, sondern durch die negativen des $\overline{Cl}$- und $\overline{OH}$-Ions neutralisiert werden. Nach Haber haben wir uns also vorzustellen, daß sich an der Anode Chlor und Hydroxyl nach den durch die obige Gleichung gegebenen stöchiometrischen Verhältnissen gleichzeitig entladen und sich im Momente der Entladung — elektrisch neutral — zu ClOH resp. $\overline{Cl}O$ vereinigen. Da hiernach also Hypochlorit unmittelbar durch Stromwirkung entstünde, so hätte diese Bildungsart gleich der erst angeführten die Bezeichnung primär zu führen. Daß sie in erheblicher Weise nicht stattfinden kann, haben die oben angeführten Untersuchungen gezeigt. Als weiteres Argument in dieser Richtung führt Foerster[1]) an, daß nachdem erwiesenermaßen bei der Elektrolyse Chlorion entladen wird, es zu der Haberschen Reaktion in weitem Umfange gar nicht kommen kann, da das Chlor die $\overline{OH}$-Ionen auf ihrem Wege zur Anode hin nach den Gleichungen 6 wegfängt, also gar nicht genügend $\overline{OH}$-Ionen an die Anode gelangen können, um das Hypochlorit in seiner Hauptmasse zu erzeugen, wohl aber legen Foerster und Müller jenem Hypochlorit, das wir in nächster Nachbarschaft der Anode mit dem dort befindlichen Chlorgas im Gleichgewicht stehend angenommen haben, die Habersche Bildungsgleichung zugrunde, falls es überhaupt selbst in diesen Zonen primär entsteht. Eine Entscheidung hierüber läßt sich, wie schon oben erwähnt, zurzeit nicht erbringen.

Die vorstehenden Darlegungen geben unter vorläufigem Ausschluß aller Neben- und Begleiterscheinungen die Theorie der Elektrolyse neutraler Kochsalzlösungen, soweit dieselbe zu Hypochlorit führt. Die Elektrolyse alkalischer oder saurer Lösungen ist hinsichtlich ihrer Anwendung auf die Bleichpraxis, wie wir später sehen werden, kaum von Belang, indem die technische Bleiche von neutralen Salzlösungen ausgeht. Indem sie dieses tut, ver-

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, (1900) 1.

wertet sie — abgesehen von dem hierdurch erzielten ökonomischen Vorteil der Ersparung anderweitiger Chemikalien — stillschweigend die Erfahrung, daß gerade in neutraler Lösung die für die Gewinnung aktiven Chlors günstigsten Verhältnisse vorliegen. Um dies zu erkennen, müssen wir die Elektrolyse in alkalischer und auch in saurer Lösung insoweit besprechen, als wir hierbei Anhaltspunkte für die Ausbeute an Hypochlorit gewinnen. An dieser Stelle, wo wir es lediglich mit dem *Mechanismus* der Vorgänge zu tun haben, werden wir uns im engsten Anschluß an die obigen Darlegungen um so kürzer fassen können, als die Elektrolyse in alkalischer Lösung bloß hinsichtlich der *örtlichen* Entstehung des unterchlorigsauren Salzes von der in neutraler Lösung verschieden verläuft.

Zuvor ist noch eine Bemerkung prinzipieller Natur zu machen. In neutraler normaler Chloridlösung findet bei den an der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt anfänglich herrschenden, oben berechneten Konzentrationsverhältnissen $\bar{O}$-Entladung bei einer Anodenspannung statt von

$$1{,}10 + 0{,}059 \log 5{,}2 \cdot 10^{-3} = 0{,}97 \text{ Volt},$$

Hydroxylentladung bei einer Spannung von

$$1{,}67 + 0{,}059 \log 5{,}2 \cdot 10^{-3} = 1{,}54 \text{ Volt};$$

bei fortgesetzter Elektrolyse nehmen allerdings beide Werte aus früher[1]) genannten Gründen wegen Verminderung der $\overset{+}{H}$-Ionenkonzentration an der Anode noch ab, aber immerhin erkennen wir, daß die Chloridelektrolyse unter diesen Verhältnissen, solange die Anodenspannung von 1,35 Volt nicht überschritten ist, prinzipiell bloß mit der auf dem Wege der $\bar{O}$-Entionisierung erfolgenden Wasserelektrolyse zu konkurrieren hat,[2]) praktisch aber auch mit dieser nicht, da, wie wir schon oben hervorhoben, abgesehen von der äußerst spärlichen $\bar{O}$-Konzentration im Elektrolyten gegenüber der namhaften $\overline{Cl}$-Konzentration diese $\bar{O}$-Entladung nur bei so beträchtlicher Überspannung vor sich geht, daß dieselbe mit der $\overline{OH}$-Entladung zusammenfällt. Gehen wir nun aber von

1) Vergl. Anmerkung 1, S. 34.

2) Dieses Verhalten steht nicht im Widerspruch mit den Ausführungen S. 21, denn die relative Lage der *energetisch* festgelegten Mindestwerte der *Gesamt*spannungen braucht nicht zusammenzufallen mit der gegenseitigen Lage der *Einzel*spannungen, die durch den betreffenden, oft auch willkürlich abänderlichen Reaktions*verlauf* bedingt sind.

neutralen zu beispielsweise normal-alkalischen Lösungen über, so erniedrigen sich beide obigen Spannungen auf

$$1{,}10 + 0{,}059 \log 1{,}2 \cdot 10^{-14} = 0{,}28 \text{ Volt}$$

und $$1{,}67 + 0{,}059 \log 1{,}2 \cdot 10^{-14} = 0{,}85 \text{ „}$$

und wir bemerken, verglichen mit der auch in alkalischer Lösung bei 1,35 Volt stattfindenden Hypochloritbildung, daß die Chloridelektrolyse gegenüber der Alkalielektrolyse (unter Sauerstoffentwicklung) in den Hintergrund treten muß, zumal ja in diesem Falle $\overline{OH}$- und $\overline{Cl}$-Ionen in Konzentrationen gleicher Größenordnung vorhanden sind. Daß überhaupt in alkalischer Lösung Cloridelektrolyse ermöglicht wird, ist dem später[1]) noch zu erörternden Umstande zuzuschreiben, daß auch in chloridfreier Natronlauge, zumal an glatter Platinanode, mit der Wasserzersetzung, also mit der anodischen Sauerstoffentwicklung ein allmähliches Ansteigen des Potentials verknüpft ist, infolgedessen sich bei Anwesenheit von Chlorid der relative Umfang der Alkali- und Chloridelektrolyse zugunsten der letzteren verschieben muß. In dem Maße, als dies der Fall ist, — neben der Chloridelektrolyse haben wir dann aber stets eine mit Stromverlust bezüglich des aktiven Chlors gleichbedeutende Alkalielektrolyse — gelten die durch die Gleichungen 7 ausgedrückten Beziehungen.

Ein Blick auf diese zeigt, daß bei „künstlicher“ Alkalität des Elektrolyten die erste Reaktionsphase *a* gegenüber der zweiten *b* ganz zurücktritt, worauf wir schon an früherer Stelle hinwiesen. Weiter lehren die Formeln, daß bei steigendem Gehalt an $\overline{OH}$-Ionen mit Chlor von Atmosphärendruck Hypochloritkonzentrationen im Gleichgewichte wären, die wegen ihres Betrages gänzlich unrealisierbar sind. Betrachten wir beispielsweise, um einen Anhaltspunkt für die bezügliche Größenordnung zu gewinnen, eine normal-alkalische Kochsalzlösung; ist in dieser der Chlordruck gleich dem einer Atmosphäre, also $[Cl_2] = 0{,}06$, so wird, da der Annahme nach $[\overline{Cl}] = [\overline{OH}] = 1$, $[\overline{ClO}] = 8{,}2 \cdot 10^{15}$. Hieraus folgt unmittelbar, daß zwischen der Hypochloritbildung in neutraler und alkalischer Lösung insofern ein Unterschied besteht, als in letzterer auch in nächster Nähe der Anode Hypochlorit nicht reversibel zu entstehen vermag, sondern das Chlor sich auch schon in diesen Zonen mit dem von Haus aus anwesenden Alkali auf rein chemischem Wege ins Gleichgewicht setzt. Wegen der Größe von $[\overline{OH}]$ wird dieser

---

1) S. 106. Vergl. Foerster u. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903), 171.

Umsatz schon in nächster Nähe der Anode so gut wie vollständig verlaufen müssen, um der Gleichung 7c zu genügen. Mit anderen Worten: gegenüber der Elektrolyse in neutraler Lösung findet in alkalischer eine örtliche Verschiebung der sekundären Hypochloritbildung vom Innern des Elektrolyten an die Anode hin statt, woselbst die Hauptmenge des Hypochlorits entstehen wird, und die Verbreitung des unterchlorigsauren Salzes im Elektrolyseur ist hier nicht sowohl an die Diffusion des Chlors, als an die des in den Elektrolyten hineindiffundierenden Hypochloritions geknüpft.[1])

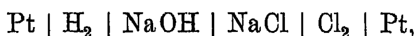
Die Elektrolyse saurer Kochsalzlösungen, die der Vollständigkeit halber hier in Kürze angeführt sei, wird, was die Erzeugung von Hypochlorit anbelangt, gleichfalls durch die nun schon wiederholt diskutierten Gleichungen 7 vollständig beherrscht. Naturgemäß wird hier Reaktionsphase 6a — Bildung von unterchloriger Säure — in den Vordergrund treten. Daß mit irgend erheblicher $\overset{+}{H}$-Konzentration überhaupt nur äußerst wenig Hypochlorit beständig ist, ersieht man gleichfalls aus den Formeln, und es ist daher klar, daß eine Elektrolyse derartiger Lösungen in der Praxis für Bleichzwecke gar nicht in Betracht kommt. Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Säuerung nur sehr geringfügig ist. Eine solche wird wohl im allgemeinen nicht mit Absicht herbeigeführt, kann aber schon durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft oder durch andere, weiter unten noch zu besprechende Einflüsse bewerkstelligt werden. Dann resultiert eine Bleichlauge, die neben Hypochlorit unterchlorige Säure in merklicher Menge enthält; der Mechanismus ihrer elektrolytischen Herstellung ergibt sich sinngemäß aus unseren früheren Ausführungen, braucht also hier nicht nochmals wiederholt zu werden; wohl aber wird auf das Verhalten solcher Lösungen an anderer Stelle des näheren zurückzukommen sein.

Zersetzungsspannung. Entsprechend dem im Vorhergehenden erörterten Mechanismus der Hypochloritbildung muß nun auch die auf S. 12 nach rein energetischen Prinzipien berechnete *Zersetzungsspannung*

---

1) Der betrachtete extreme Fall gilt für stark alkalische Lösungen, zu denen z. B. solche mit einem Gehalt von 4 % NaOH (normal-alkalisch) zu zählen wären. Zwischen den Verhältnissen in letzteren und in neutralen Lösungen gibt es naturgemäß eine Reihe von Übergängen, die für den Verlauf der Elektrolyse schwach alkalischer Salzlösungen charakteristisch sind. Eine nähere Beschreibung in dieser Richtung kann wohl unterbleiben, da es nach den bisherigen Erörterungen keiner Schwierigkeit begegnen wird, aus den gegebenen Versuchsbedingungen sich ein Bild der Vorgänge bei der elektrolytischen Hypochloritbildung fallweise zu entwerfen.

von Bleichlaugen eine Modifikation erfahren, und zwar hinsichtlich beider Einzelpotentiale, sowohl der Anoden- als der Kathodenspannung. Erstere haben wir bereits für an Chlorion normale Chloridlösung[1]) zu 1,35 Volt kennen gelernt; letztere ist allerdings nicht genau bestimmbar, da hierzu die von den betreffenden Versuchsbedingungen, Zirkulation des Elektrolyten, Stromdichte usw. abhängige $\overset{-}{\mathrm{O}}\mathrm{H}$-Konzentration in nächster Nähe der Kathode bekannt sein müßte. Im Rahmen dieser Unsicherheit ist es auch erlaubt, schlechterdings von der Zersetzungsspannung einer Kochsalzlösung zu sprechen, obwohl wir naturgemäß hiermit gar keinen wohl definierten Begriff verbinden können. Jedenfalls ist diese praktische Zersetzungsspannung[2]) gleich der elektromotorischen Kraft einer Kette von der Zusammensetzung



$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2} \mid \mathrm{NaOH} \mid \mathrm{NaCl} \mid \mathrm{Cl_2} \mid \mathrm{Pt},$$

deren Spannung selbstverständlich von der Konzentration der NaOH abhängt. Nehmen wir, um zu einem zahlenmäßigen Beispiele zu gelangen, vorübergehend an, die Elektrolyse sei so weit geführt, daß in der Salzlösung bereits Hypochlorit in normaler Konzentration vorhanden sei, dann wäre die $\overset{-}{\mathrm{O}}\mathrm{H}$-Konzentration an der Kathode jedenfalls erheblich größer als $5{,}2 \cdot 10^{-4}$, welcher Wert sich nach früherem ja erst dann einstellen würde, wenn in allen Punkten des Elektrolyten gleiche Konzentration herrschte. Mithin wäre die Zersetzungsspannung $e > 1{,}36 + 0{,}63 = 1{,}99$ Volt.[3]) Setzen wir $[\overset{-}{\mathrm{O}}\mathrm{H}] = 1$, so wird $e = 1{,}36 + 0{,}82 = 2{,}18$ Volt. Der letztere Wert ist bezüglich der Größenordnung der in der Flüssigkeitsgrenzschichte an der Kathode herrschenden $\overset{-}{\mathrm{O}}\mathrm{H}$-Konzentration wahr-

---

1) Für an NaCl-Salz normale Chloridlösung, die nach Tabelle I zu etwa 65% dissoziiert ist, erhöht sich die Anodenspannung um 0,059 log $\frac{1}{0{,}65} = 0{,}011$ Volt, mithin auf rund 1,36 Volt.

2) Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochem. **4** (1897/98), 247.

3) Dieser Wert stimmt nahe mit dem von Le Blanc (Zeitschr. f. physik. Chem. **8** (1891) 299) angebenen und von Lorenz (l. c.) verifizierten Zersetzungspunkt (1,95 Volt) überein, den man erhält, wenn man denselben in NaCl-Lösung zwischen Platindrähten nach der Le Blancschen Methode aufnimmt. Dieselbe Spannung wurde auch von Lorenz als Grenzwert der elektromotorischen Kraft der Kette Pt | H_2 | NaOH | NaCl | Cl_2 | Pt gemessen, als er die NaOH immer weiter mit Kochsalzlösung verdünnte und auf diese Weise in stetigem Übergange zur Kette Pt | H_2 | NaCl | Cl_2 | Pt gelangte. Indessen wird man der Übereinstimmung des so gefundenen Wertes mit dem oben berechneten in Anbetracht der verschiedenen Konzentrations- und Versuchsbedingungen nicht allzuviel Gewicht beizulegen haben.

scheinlicher als der erstere, und in der Tat ist er auch von der von Oettel[1]) auf Grund seiner Erfahrung in der Technik angegebenen Zersetzungsspannung von rund 2,3 Volt nicht weit entfernt. Einen ähnlichen und mit dem eben berechneten identischen Wert fand Lorenz[2]) (2,18 Volt), als er nach der Methode von Le Blanc die Zersetzungsspannung von Kochsalzlösung bestimmte, und hierbei, um definiertere Verhältnisse zu erhalten, den Kunstgriff benützte, die Platinelektroden mit einer eng anliegenden, dünnen Hülle von Pergamentpapier zu umkleiden. Wenn wir also im Mittel 2,2 — 2,3 Volt als die technische Zersetzungsspannung für die elektrolytische Zerlegung von Kochsalzlösung bei einer Stromdichte extrapoliert auf Null, also für die gegenelektromotorische Kraft der Kochsalzzerlegung festsetzen, so werden wir der Wirklichkeit jedenfalls nahe kommen.

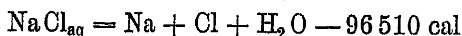
Ähnlich, wie es an früherer Stelle geschehen, erscheint es auch hier geboten, mit der so gefundenen gegenelektromotorischen Kraft die Wärmetönung des betreffenden Prozesses in Verbindung zu bringen. Die Reaktion, um die es sich hier gemäß den obigen Ausführungen handelt, lautet nun nicht mehr, wie auf S. 7



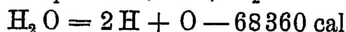
$$NaCl + H_2O = NaClO + H_2,$$

sondern $$NaCl + H_2O = \tfrac{1}{2} Cl_2 + NaOH + \tfrac{1}{2} H_2.$$

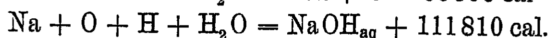
Oettel[3]) ermittelte unter gleichzeitiger Korrektur einer von Nourrisson[4]) ausgeführten Berechnung die Wärmetönung dieses Prozesses nach den thermochemischen Gleichungen:



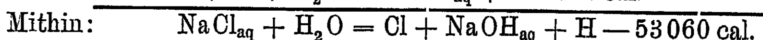
$$NaCl_{aq} = Na + Cl + H_2O - 96\,510 \text{ cal}$$



$$H_2O = 2\,H + O - 68\,360 \text{ cal}$$



$$Na + O + H + H_2O = NaOH_{aq} + 111\,810 \text{ cal.}$$



Mithin: $$NaCl_{aq} + H_2O = Cl + NaOH_{aq} + H - 53\,060 \text{ cal.}$$

Hiernach ergäbe sich für die Zersetzungsspannung:

$$e = \frac{53\,060}{23\,067^{5)}} = 2{,}3 \text{ Volt.}$$

Stimmt nun auch diese Zahl mit der von Oettel gefundenen technischen Zersetzungsspannung gut überein, so werden wir uns doch vor Augen halten müssen, daß es sich hier lediglich um eine

---

1) Zeitchr. f. Elektrochem. **1** (1894/95), 474, **5** (1898/99), 1.

2) l. c.

3) Chem. Ztg. **18** (1894), 69.

4) Ref. Chem. Ztg. **17** (1893), 1933.

5) Oettel gebraucht diesen Umrechnungsfaktor an Stelle des von uns akzeptierten, 23 110.

ungefähre Kontrolle, nicht aber um eine exakte Verifizierung dieser Größe handeln kann, wie denn die hier benutzte Thomsonsche Regel stets mit Vorsicht zu handhaben ist; daß speziell in unserem Falle das Zusammentreffen beider Werte nur ein mehr oder minder zufälliges sein muß, beweist schon die Tatsache, daß die elektromotorisch wesentliche NaOH-Konzentration thermochemisch gar nicht in Rechnung kommt, wie dies ja auch gar nicht anders sein kann, da die Verdünnungswärme einigermaßen verdünnter Lösungen verschwindend ist.

Für Überlegungen technischen Charakters werden wir immerhin mit hinlänglicher Genauigkeit mit einer Mindestspannung von rund 2,3 Volt operieren dürfen. Tun wir dies, so berechnet sich der Kraftaufwand pro 1 kg aktiven Chlors unter der Annahme unendlich oder zumindest außerordentlich kleiner Stromdichten zu $\frac{2,3}{1,325}$ [1] = (rund) 1,75 Kw^h.

Wir haben bisher ein Bild von der Entstehung des Hypochlorits bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung zu geben versucht, ohne jedoch hierbei das Bild der Elektrolyse selbst vollständig zu entwerfen. Denn über Hypochlorit superponieren sich, wie bereits erwähnt, eine ganze Reihe elektrolytischer und auch chemischer Vorgänge, welche, wie wir von vornherein sagen können, sämtlich in der Richtung verlaufen werden, daß sie dem durch die Elektrolyse angestrebten Zweck, möglichst viel aktives Chlor bei möglichst geringem Kraftverbrauch zu erhalten, entgegenwirken: Chloratbildung und Sauerstoffentwicklung an der Anode, Chloratbildung im Innern des Elektrolyten und Reduktion von Hypochlorit an der Kathode, Reaktionen, zu deren Eintrittsmöglichkeit wir schon durch die eingangs erörterten energetischen Beziehungen geführt wurden, und die nun in ihrem gegenseitigen Zusammenhange, sowie hinsichtlich der Bedingungen ihres Verlaufes, beziehungsweise hinsichtlich der Umstände, unter denen ihr Verlauf eingeengt wird, zu besprechen sind. Ihr Reaktionsmechanismus soll auch hier wieder vorangestellt werden.

Derselbe gestaltet sich relativ einfach bei dem Prozesse, der den Hypochloritverlust oder, wie man sich auch wohl ausdrückt, den „Chlor"verlust an der Kathode mit sich bringt. Dort wird durch Reduktion teilweise rückgängig gemacht, was an der Anode

1) Elektrochemisches Äquivalent des Chlors, gleich der in einer Ampèrestunde abgeschiedenen Chlormenge.

durch Oxydation gebildet wird. Diese Rückbildung ist wohl von vornherein wahrscheinlich. Denn so, wie jede Elektrolyse — abgesehen von Raffinationen — nur durch Arbeitsverbrauch unterhalten wird, so suchen die Elektrolyseprodukte unter Wiederherstellung des status quo ante freiwillig miteinander zu reagieren, wenn diese Wiedervereinigung nicht durch die betreffenden Versuchsumstände verhindert wird. Sehr häufig wird eine solche dauernde räumliche Scheidung der Anoden- und Kathodenprodukte schon durch deren physikalische Beschaffenheit bedingt, häufig wird dieser Zweck künstlich durch Diaphragma herbeigeführt; den Kunstgriff, durch den in unserem Falle etwas ähnliches erreicht wird, werden wir später kennen lernen. Hiervon abgesehen, erscheint das Resultat der Elektrolyse als die Differenz der Bildungs- und Rückbildungsgeschwindigkeit der betreffenden Elektrolysenprodukte; sind diese beiden Geschwindigkeiten gleich groß, beide also gleiche Prozentteile der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit, als deren Ausdruck das Faradaysche Gesetz gilt, dann ist die Stromausbeute gleich Null; ist überdies obiger Prozentsatz gleich 100, so fällt überhaupt jeder Gesamteffekt der Elektrolyse weg. Wir erkennen, daß der Strom eine Kochsalzlösung, beziehungsweise eine Bleichlauge passieren kann, ohne aktives Chlor zu liefern, beziehungsweise dessen Gehalt zu erhöhen, ja auch, prinzipiell gesprochen, ohne zwischen und an den Elektroden irgendwelche Veränderung hervorzubringen, in welch letzterem Fall, der eigentlich den reversibelsten Gang der Kochsalzelektrolyse darstellen würde, sich die Lösung, nach dem Elektrolysenresultat beurteilt, nicht anders als ein metallischer Leiter verhielte; würde alles streng reversibel zugehen, so wäre hier wie dort die Strom-Spannung-Beziehung ausschließlich durch das Ohmsche Gesetz gegeben, da jede Polarisation wegfiele.

So unerwünscht nun auch ein solches Verhalten vom technischen Standpunkte aus wäre, womöglich noch unwillkommener ist für die Praxis — theoretisch betrachtet — jener ersterwähnte Fall, bei dem die Elektrolyse wohl Veränderungen im Elektrolyten hervorbringt, ohne aber dabei den Gehalt an Hypochlorit zu vermehren, denn dann ist — auch theoretisch — der Entgang an aktivem Chlor überdies noch mit einem Kraftverbrauch verbunden, herrührend von der Polarisation der Elektrolyse, die sich als nutzlose Wasserzersetzung, allenfalls unter Bindung von Sauerstoff in einer für Bleichzwecke nicht aktiven Form darstellt. Dieser Fall, allerdings nicht ausschließlich bedingt durch Reduktion von Hypo-

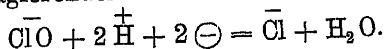
chlorit, tritt in der Tat bei elektrolytischer Darstellung von Bleichlauge ein, oder — richtiger — er würde eintreten, wenn nicht vor diesem Stadium und zur Verhütung desselben die Elektrolyse aus naheliegenden ökonomischen Gründen unterbrochen würde. Da noch andere Faktoren hier mit hineinspielen, so werden wir die hierdurch bedingte Gestaltung der Elektrolyse an späterer Stelle zu besprechen haben.

Der Sitz dieser Reduktion braucht prinzipiell nicht notwendig die Kathode zu sein. Der daselbst entbundene Wasserstoff wird, ähnlich wie Chlor an der anderen Elektrode, in die Lösung hineindiffundieren und könnte dort, wo er mit Hypochlorit zusammentrifft, dasselbe zu Chlorid reduzieren, nach der Gleichung:



$$\overset{-}{ClO} + H_2 \rightarrow \overset{-}{Cl} + H_2O,$$

die naturgemäß nichts anderes ist, als die völlige Umkehrung der zur $\overset{-}{ClO}$-Bildung führenden Bruttogleichung. Obwohl über die Geschwindigkeit dieser Reaktion in der durch den Pfeil gegebenen Richtung, soweit mir bekannt, keine speziellen Untersuchungen vorliegen, so ist nach den allgemeinen Erfahrungen der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einem Gas und einem Lösungsbestandteile diese jedenfalls viel zu gering, als daß dadurch ein wesentlicher Beitrag zu der ja im allgemeinen sehr erheblichen Reduktion des Hypochlorits geliefert würde. Letztere geht vielmehr, wofür auch alle anderen Anzeichen sprechen, hart an der Kathode neben der kathodischen Wasserstoffentwicklung vor sich, und ist dann zweckmäßig als primärer elektrochemischer Vorgang aufzufassen, mit gänzlicher Umgehung von etwa intermediär entstehenden und im statu nascendi reagierenden Wasserstoffs:



$$\overset{-}{ClO} + 2\overset{+}{H} + 2\ominus = \overset{-}{Cl} + H_2O.$$

Energetisch ganz analog liegen die Verhältnisse für eine allfällige Reduktion des $\overset{-}{ClO}_3$-Ions. Auf die Tatsache, daß dieselbe jedoch praktisch gleich Null ist, daß also einmal gebildetes Chlorat, so wie es anodisch aus früher erwähnten Gründen kaum mehr in den Elektrolysengang eingreift, auch kathodisch keine weitere Veränderung erfährt, werden wir später zurückkommen.

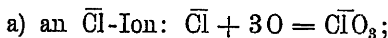
Viel verwickelter und undurchsichtiger als diese kathodische Reduzierung sind die schon genannten anodischen Nebenvorgänge der Chloratbildung und der Sauerstoffentwicklung. Ihr Mechanismus wurde teilweise schon oben erörtert, nämlich im Zusammenhange mit der Energetik des $\overset{-}{ClO}$-Ions, als es sich um die Begleiterscheinungen bei dessen Entladung handelte; nichtsdestoweniger

müssen wir hier auf diesen Punkt zurückkommen, und schon der historischen Vollständigkeit halber die Ansichten und Deutungen streifen, welche die Chloratbildung gefunden hat, wenn auch einzelne dieser Auffassungen schon überholt und durch geeignetere ersetzt sind.

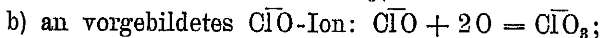
b) $\overline{\mathrm{Cl}}\mathrm{O_3}$-Bildung.

Gemäß der Zusammensetzung des $\overline{\mathrm{Cl}\mathrm{O}}_3$-Ions aus den Bestandteilen: Chlor, Sauerstoff und elektrische Ladung, die wir sowohl zu $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ion und Sauerstoff als auch zu $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ion und Sauerstoff gruppieren können, vermag dasselbe bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung auf den verschiedensten Wegen in den Elektrolyten hineinzugelangen, die sich im Anschluß an die Bildung von Hypochlorit zunächst in folgende drei Hauptarten ordnen lassen.

1. Entionisierung von $\overline{\overline{\mathrm{O}}}$-Ion und Anlagerung von Sauerstoff

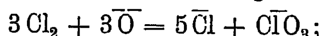


a) an $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ion: $\overline{\mathrm{Cl}} + 3\,\mathrm{O} = \overline{\mathrm{ClO}}_3$;



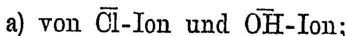
b) an vorgebildetes $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ion: $\overline{\mathrm{ClO}} + 2\,\mathrm{O} = \overline{\mathrm{ClO}}_3$;

2. Entionisierung von Chlorion und Umsetzung von Chlor mit $\overline{\overline{\mathrm{O}}}$-Ion nach der schematischen Bruttogleichung

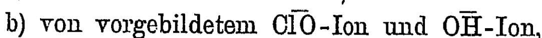


$$3\,\mathrm{Cl_2} + 3\,\overline{\overline{\mathrm{O}}} = 5\,\overline{\mathrm{Cl}} + \overline{\mathrm{ClO}}_3;$$

3. Gleichzeitige Entionisierung zweier Ionengattungen,

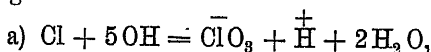


a) von $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ion und $\overline{\mathrm{OH}}$-Ion;

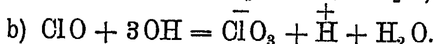


b) von vorgebildetem $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ion und $\overline{\mathrm{OH}}$-Ion,

und Umsetzung der entionisierten Produkte zu $\overline{\mathrm{ClO}}_3$-Ion nach den Gleichungen



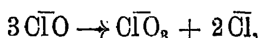
a) $\mathrm{Cl} + 5\,\mathrm{OH} = \overline{\mathrm{ClO}}_3 + \overset{+}{\mathrm{H}} + 2\,\mathrm{H_2O}$,



b) $\mathrm{ClO} + 3\,\mathrm{OH} = \overline{\mathrm{ClO}}_3 + \overset{+}{\mathrm{H}} + \mathrm{H_2O}$.

4. Außer dieser dreifachen Entstehungsmöglichkeit, welche ähnlich, wie bei Hypochlorit, prinzipiell sämtliche Bildungsarten des Chlorations erschöpft, sofern letzteres als jeweilig ausschließliches anodisches Elektrolysenprodukt auftritt, sind für Chlorat noch eine ganze Reihe von weiteren Bildungsschemen denkbar, deren gemeinsames Merkmal dahin charakterisiert werden kann, daß hiernach die Erzeugung von Chlorat nicht mit der gesamten anodischen Wirksamkeit des betreffenden Stromanteiles zusammenfällt, dieser vielmehr noch zu anderen anodischen Vorgängen Veranlassung gibt, die parallel neben der Chloratbildung verlaufen. Läßt sich das Ausmaß dieser verschiedenen Vorgänge in ihren gegenseitigen Beziehungen durch stöchiometrische Verhältnisse wiedergeben, so ist der gesamte Chlorat gebende Anodenprozeß durch eine einzige Gleichung — Bruttogleichung — ausdrückbar, die allerdings hin-

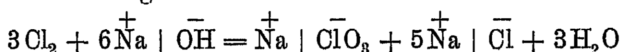
sichtlich der Wahl der spezifisch elektrodischen, bloß durch Stromarbeit ermöglichten Reaktion und der sie begleitenden Nebenprozesse der Willkür prinzipiell einigen Spielraum läßt. Daß letztere nur zu den theoretisch selbsttätigen, also nicht spezifisch elektrodischen Reaktionen zählen können, ist selbstverständlich. Hierher gehört nun bekanntlich[1]) im Bereiche des Hypochlorits neben dem theoretisch möglichen Zerfall des $\overline{\mathrm{Cl}}\mathrm{O}$-Ions in seine Bestandteile dessen freiwillige Umwandlung in Chlorat, nach der schematischen Gleichung:



$$3\,\overline{\mathrm{Cl}}\mathrm{O} \rightarrow \overline{\mathrm{Cl}}\mathrm{O}_3 + 2\,\overline{\mathrm{Cl}},$$

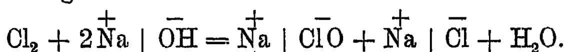
welch' letztere Reaktion namentlich — wohl oft nur versteckt, aber doch auslösbar — in den in diese Kategorie gehörigen „anodischen"[2]) Bildungsweisen von Chlorat als Bestandteil enthalten ist oder wenigstens enthaltend gedacht werden kann.

Diese große Mannigfaltigkeit in der Entstehungsmöglichkeit von Chlorat erfährt zunächst eine wesentliche Einschränkung durch eine Reihe von Untersuchungen, die Foerster[3]) in Gemeinschaft mit Jorre hinsichtlich des Reaktionsmechanismus 2, der Bildung von Chlorat aus Chlor und Alkali anstellte, und die in Übereinstimmung mit der bekannten klassischen Arbeit von Gay-Lussac[4]) und in Anlehnung an eine spätere Studie von Lunge und Landolt[5]) zu dem Resultate führte, daß Chlor und $\overline{\mathrm{O}}\mathrm{H}$-Ionen überhaupt gar nicht nach der in technischen Kreisen wohl noch vielfach gebrauchten Gleichung:



$$3\,\mathrm{Cl}_2 + 6\,\overset{+}{\mathrm{Na}} \mid \overset{-}{\mathrm{OH}} = \overset{+}{\mathrm{Na}} \mid \overset{-}{\mathrm{ClO}}_3 + 5\,\overset{+}{\mathrm{Na}} \mid \overset{-}{\mathrm{Cl}} + 3\,\mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

zusammentreten können, sondern sich in erster Linie zu Hypochlorit vereinigen:



$$\mathrm{Cl}_2 + 2\,\overset{+}{\mathrm{Na}} \mid \overset{-}{\mathrm{OH}} = \overset{+}{\mathrm{Na}} \mid \overset{-}{\mathrm{ClO}} + \overset{+}{\mathrm{Na}} \mid \overset{-}{\mathrm{Cl}} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}.$$

---

1) Siehe S. 22.

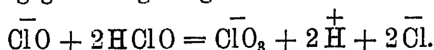
2) Sofern die nach Punkt 4 verlaufende Chloratbildung mit der Stromwirkung stöchiometrisch, also — wenn auch vielleicht nur indirekt — nach dem Faradayschen Gesetze verknüpft ist, so daß Chlorat auf die betreffende Weise nicht anders als mit Hilfe des elektrischen Stromes entsteht, so werden wir auch in diesem Falle von einer primären Bildungsart sprechen dürfen. Die gelegentlich vorgeschlagene Bezeichnung „anodisch" kennzeichnet nur den schon durch obige Einteilung ersichtlichen Unterschied, wie er etwa zwischen Gruppe 1 und 3 einerseits und Gruppe 4 andererseits zum Ausdtucke kommt.

3) Journ. f. prakt. Chem. **59** (1899), 53 und **63** (1901), 141.

4) Ann. d. Chem. **43**, 153.

5) Chem. Ind. 1885, 337.

Hierdurch reduziert sich in unserer obigen Zusammenstellung Punkt 2 auf den uns bereits bekannten Mechanismus der Hypochloritbildung und weiterhin auf den Mechanismus der Überführung des Hypochlorits in Chlorat. Für diese, soweit sie auf rein chemischem Wege zustande kommt, konnten nun die genannten Forscher nachweisen, daß dieselbe keineswegs nach der von uns oben nur zur Kennzeichnung der Anfangs- und Endprodukte gewählten Reaktionsform $3\overline{ClO} \rightarrow 2\overline{Cl} + \overline{ClO_3}$ verläuft, sondern ausschließlich an die Gegenwart von unterchloriger Säure geknüpft ist, die direkt in die Umsetzungsgleichung eingreift:



$$\overline{ClO} + 2HClO = \overline{ClO_3} + 2\overset{+}{H} + 2\overline{Cl}.$$

Da die gebildete Salzsäure im Augenblicke ihres Entstehens mit Hypochlorit wieder unterchlorige Säure gibt, so bleibt die Konzentration derselben während dieses Oxydationsprozesses praktisch konstant, solange noch Hypochlorit vorhanden ist; über das weitere Schicksal derartiger Lösungen wird weiter unten kurz berichtet werden. Hier sei nur bemerkt, daß Foerster und Jorre die Geschwindigkeit dieser Umwandlung, entsprechend den Gesetzen der Kinetik, bei gleichem Säuregehalt proportional der Hypochloritkonzentration und bei gleichem Hypochloritgehalt proportional dem Quadrate der HClO-Konzentration fanden. Um ein Maß für den Betrag dieser Geschwindigkeit sowie für den Einfluß des HClO-Gehaltes zu gewinnen, sei im folgenden nach den Zahlen Foersters die Zeit berechnet,[1] nach welcher bei den in der ersten, respektive zweiten Kolumne nachstehender Tabelle enthaltenen Konzentrationen von unterchloriger Säure, bei 19,5 ° C, 10 % des ursprünglichen Hypochlorits umgesetzt sind. Dieses selbst kann beliebiger Konzentration sein, da es bloß auf den umgewandelten Bruchteil ankommt.

Tabelle III.

HClO-Konzentration; g-Mole pro Liter	Prozent HClO	Zeitdauer des Umsatzes von 10 % des Hypochlorits; Minuten
0,0211	0,11	261
0,056	0,293	34,6
0,1243	0,65	6,8
0,1945	1,02	2,8
0,262	1,37	1,6

1) Abel, „Theorie der Hypochlorite", S. 34.

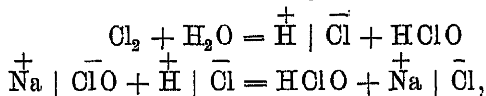
Der Einfluß der HClO ist also sehr beträchtlich. Wie bei alle chemischen Reaktionen nimmt die Umwandlungsgeschwindigkei stark mit zunehmender Temperatur zu, und zwar, analog vielfache anderweitigen Beobachtungen in der Chemie, ceteris paribus um fas genau das 2,5fache für je 10° Temperaturerhöhung.[1])

Bleichlaugen, die durch Zusatz von Alkali alkalisch gemach wurden, sind weitaus beständiger als neutrale oder gar saur Lösungen, denn sie enthalten HClO nur zu einem sehr gerinige Betrage, der sich unter Anwendung der Hydrolysationskonstant der unterchlorigen Säure ergibt zu:

$$[HClO] = 2{,}7 \cdot 10^{-7} \frac{[\overset{-}{ClO}]}{[\overset{-}{OH}]},$$

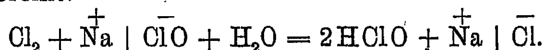
wenn $[\overset{-}{OH}]$ den Alkalititer der Lauge bedeutet. Übrigens sind auc neutrale Lösungen noch immer recht beständig, da in ihnen ja di unterchlorige Säure bloß auf Rechnung der Hydrolyse[2]) zu setze ist. Erst durch unmittelbare oder mittelbare Säuerung wird di Geschwindigkeit der Umwandlung von Hypochlorit erheblich.

Eine solche kann nun bei der Elektrolyse neutraler Kochsalz lösungen auf doppelte Weise eintreten. Einmal durch Hydrolys des Chlors selbst, und zwar überall dort, wo Chlor wohl Hypo chlorit, nicht aber genügend $\overset{-}{OH}$ vorfindet, das zur Neutralisierun der zunächst gebildeten unterchlorigen Säure ausreichte. Solch Stellen „überschüssigen“ Chlors werden, unseren früheren Aus führungen gemäß, vorzüglich nächst und nahe der Anode zu finde sein. Daselbst würde dann die folgende Reaktion vor sich gehen



$$Cl_2 + H_2O = \overset{+}{H} \mid \overset{-}{Cl} + HClO$$
$$\overset{+}{Na} \mid \overset{-}{ClO} + \overset{+}{H} \mid \overset{-}{Cl} = HClO + \overset{+}{Na} \mid \overset{-}{Cl},$$

oder vereint:



$$Cl_2 + \overset{+}{Na} \mid \overset{-}{ClO} + H_2O = 2\,HClO + \overset{+}{Na} \mid \overset{-}{Cl}.$$

Zweitens durch Bildung von HClO infolge anodischer Entladun der relativ leicht entladbaren $\overset{-}{ClO}$-Ionen und Rückkehr derselbe

---

1) Foerster, l. c.

2) Die Hydrolyse nimmt in der Wärme zu, was für die Beständigke neutraler und auch alkalischer Bleichflüssigkeiten von Belang ist, indem sic die Wirkung der hierdurch bedingten erhöhten HClO-Konzentration supe poniert über den oben erwähnten Temperatureinfluß auf die Geschwindigkeit konstante der Chloratumwandlung. Es läßt sich berechnen (Abel, l. c. S. 38 daß infolgedessen die Geschwindigkeit dieses Umsatzes für eine Temperatu steigerung um 10° in „neutraler“ Lösung um das 4,4fache, in alkalische Bleichlauge um das 7,5fache anwachsen muß.

in die Lösung als unterchlorige Säure unter Wasserzersetzung und O_2-Entwicklung nach den auf S. 18 angeführten Gleichungen.

Letzterem Vorgange hauptsächlich, unterstützt von dem erstgenannten, schrieben Foerster und Müller[1]) ursprünglich das Auftreten von Chlorat bei der Elektrolyse neutraler Kochsalzlösung zu. Ihr Gedankengang war kurz der folgende. Sie suchten zunächst den Nachweis zu erbringen, daß die Chloratbildung über Hypochlorit erfolge, und daß weiterhin die die Chloratbildung stets begleitende Sauerstoffentwicklung an der Anode gleichfalls mit Hypochlorit in engem Zusammenhange stehe. War dies der Fall,

Temperatur: 10° C.

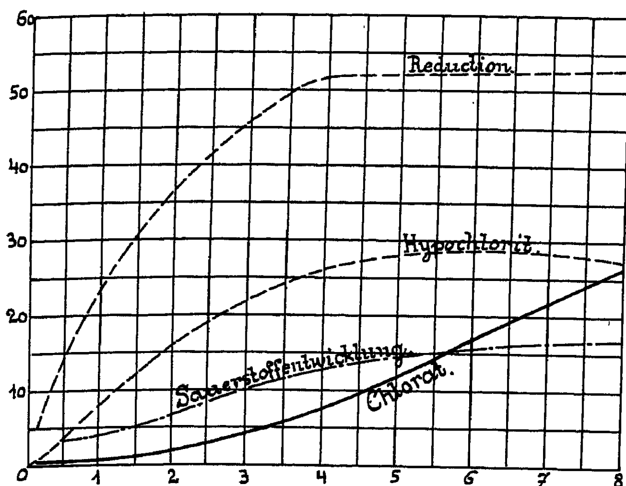


Fig. 2.

dann mußten sich die charakteristischen Merkmale bei Verfolgung des Anwachsens von Hypochlorit bei fortgesetzter Elektrolyse auch bei Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Sauerstoffentwicklung, der Chloratbildung und selbstverständlich auch des kathodischen Reduktionsbetrages wiederfinden, da ja nach früherem auch die Reduktion einzig auf Kosten des Hypochlorits erfolgt. Der Hypochloritgehalt wird nun aber im Laufe der Elektrolyse schließlich an einen Punkt gelangen, von wo angefangen er infolge der beiden einander entgegenarbeitenden Einflüsse der anodischen Bildung einerseits und der teils anodisch durch Umwandlung in Chlorat, teils kathodisch durch Reduktion erfolgenden Verminderung andererseits stationär wird, wie dies schon von Oettel[2]) experimentell

1) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 22 (1900), 1, 33. 2) l. c.

nachgewiesen wurde. Dann aber muß, entsteht Chlorat in der Tat aus Hypochlorit, der Gehalt an Chlorat proportional den durchgeschickten Ampèrestunden, also proportional der Elektrolysendauer zunehmen, und die anodische Sauerstoffentwicklung, ist dieselbe an Hypochlorit geknüpft, gleichzeitig mit letzterem konstant werden. Die Diagramme, Fig. 2 u. 3, bei denen auf der Abscissenachse die Versuchsdauer in Stunden, auf der Ordinate die dem gebildeten Hypochlorit und Chlorat entsprechenden Mengen aktiven Sauerstoffs in Dezigrammen, resp. die zur Reduktion und zur Sauerstoffentwicklung verbrauchten Anteile der Stromarbeit in Prozenten auf-

Temperatur: 50° C.

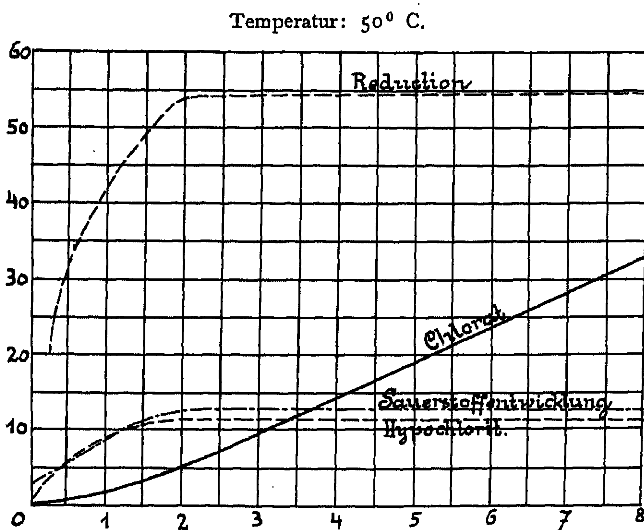


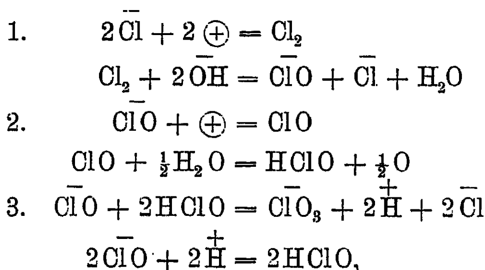
Fig. 3.

getragen sind, und welche Versuchsresultate wiedergeben, die bei der Elektrolyse einer 30prozentigen neutralen Na Cl-Lösung (500 ccm) mit einer kathodischen Stromdichte von 0,18 Amp./cm² und einer anodischen Dichte von 0,075 Amp./cm² bei 10°, resp. 50° C erhalten wurden, geben eine vollinhaltliche Bestätigung der Foerster-schen Voraussetzungen.

Ist durch diese Versuche, die durch eine Arbeit Brochets[1]) eine ausgezeichnete Bestätigung fanden, die Chloratbildung in neutraler und in, sich letzteren ganz ähnlich verhaltenden schwach alkalischen Salzlösungen zweifellos auf einen indirekten d. h. an die Mittelstufe $\overline{ClO}$-Ion gebundenen Vorgang zurückgeführt, so daß nicht das Chlorid, sondern das Hypochlorit das Ausgangs-

1) C. r. **130** (1900), 134; Bull. de la Soc. Chim. de Paris (3), **23**, 196.

material für Chlorat darstellt, so ist damit die Frage nach dem Mechanismus dieser Bildung aus Hypochlorit noch nicht gelöst. Diese selbst konnte entweder rein chemisch, sekundär, durch Vermittlung der unterchlorigen Säure oder durch spezifische Stromwirkung, primär, nach Punkt 1 b, 3 b oder 4 unserer obigen Aufstellung erfolgen. Aus Gründen, die schon an früherer Stelle erwähnt wurden, die sich jedoch späterhin nicht als zwingend erwiesen, entschieden sich Foerster und Müller zunächst für die sekundäre Bildungsweise, nicht ohne jedoch auch die Möglichkeit einer geringfügigen gleichzeitigen primären Oxydation von Hypochlorit zu Chlorat offen zu lassen. Mithin würde, wenn wir vom Chlorid ausgehen, die sekundäre indirekte Chloratbildung in ihrem Hauptumfange nach folgenden drei Stadien verlaufen:



$$1.\quad 2\overline{\overline{Cl}} + 2\oplus = Cl_2$$
$$Cl_2 + 2\overline{OH} = \overline{ClO} + \overline{Cl} + H_2O$$
$$2.\quad \overline{ClO} + \oplus = ClO$$
$$ClO + \tfrac{1}{2}H_2O = HClO + \tfrac{1}{2}O$$
$$3.\quad \overline{ClO} + 2HClO = \overline{ClO_3} + 2\overset{+}{H} + 2\overline{Cl}$$
$$2\overline{ClO} + 2\overset{+}{H} = 2HClO,$$

wobei die Reaktionen 2 und 3 [1]) in diesem Falle nicht etwa in eine einzige Gleichung vereinigt werden dürfen, da sie nach ganz ver-

1) Von fast ähnlichen Versuchsresultaten und Prämissen ausgehend, gelangte Brochet zu derselben Schlußfolgerung der indirekten, sekundären Chloratbildung, nimmt jedoch hinsichtlich der Phase 3 einen etwas anderen Standpunkt ein (C. r. **130** [1900], 718), indem er das Chlorat, respektive die Chlorsäure durch Selbstoxydation der unterchlorigen Säure entstehen läßt:



$$3\,HOCl = HClO_3 + 2\,HCl.$$

Den Nachweis, daß die Chloratbildung selbst in stark alkalischer Lösung über Hypochlorit erfolge, suchte Brochet (C. r. **130** [1900], 1624; Bull. de a Soc. Chim. de Paris (3), **23**, 611) in sinnreicher, aber, wie sich später herausstellte, in nicht ganz einwandsfreier Weise durch Elektrolyse einer mit Kobaltsalz versetzten, heißen, alkalischen Chloridlösung zu erbringen; da bei Gegenwart von Kobaltoxyd die Zwischenstufe Hypochlorit sehr energisch zersetzt wird (vergl. S. 104), so wäre in diesem Falle die Bedingung für Chloratbildung nicht vorhanden, letztere müßte also durch Kobaltzusatz zum Stillstande kommen, und in der Tat schien der Versuch diese Folgerung vollinhaltlich zu bestätigen.

Später zeigten jedoch Foerster und Müller (Zeitschr. f. Elektroch. **10** [1903], 195), daß durch Hinzufügung von Kobaltsalz nicht gerade die Bedingung für Entstehung und Verweilung von Hypochlorit, sondern infolge eines sich ausbildenden kobaltoxydhaltigen Elektrodenüberzuges und der

schiedenen Zeitmaßen verlaufen, indem Gleichung 2 einen elektrolytischen, Gleichung 3 hingegen einen rein chemischen Vorgang darstellt, der mit dem ersteren durchaus nicht Schritt halten muß und, da diese durch unterchlorige Säure veranlaßte Chloratbildung ein, wie wir bereits wissen, relativ langsam verlaufender Prozeß ist, auch nicht Schritt halten kann. War es also gerade dieser Umstand, der die Geschwindigkeit der Chloratzunahme bei der Elektrolyse von NaCl-Lösung nicht recht vereinbar erscheinen ließ mit der unter sonst übereinstimmenden Verhältnissen immerhin recht trägen Chloratumwandlung in selbst deutlich HClO-haltigen Bleichlaugen, so mußte diese Auffassung, die allerdings andererseits mit vielen Erfahrungen im Einklange stand, insbesondere eine Deutung des merkwürdigen Zusammenhanges zwischen dem Auftreten von Chlorat und anodischer Sauerstoffentwicklung ermöglichte, vollends versagen, als man zur Untersuchung stärker alkalischer Chloridlösungen überging. Dort konnte gemäß der beiden, durch die folgenden Kurven[1]) (Fig. 4 u. 5) veranschaulichten Versuchsreihen nur eine Theorie befriedigen, welche das mit den vorstehenden Gleichungen nicht zu vereinbarende Elektrolysenresultat der Abnahme von aktivem Chlor bezw. Zunahme von Chlorat mit zunehmendem Alkaligehalt und der Abnahme von Chlorat mit zunehmender Temperatur erklärte. Wie wir aus dem rechtsseitigen Teile der Fig. 4, also bezüglich der Elektrolyse stark alkalischer Chloridlösungen erkennen, zeigt diese im Verhältnisse zur neutralen Elektrolyse äußerlich ein ganz verändertes Bild. Während im letzteren Falle Hypochlorit immer Hauptprodukt bleibt, über dessen Erzeugung sich eine Anzahl von Nebenvorgängen lagert, hat es den Anschein, als wäre in alkalischer Lösung Chlorat das Hauptprodukt, Hypochlorit dagegen ein fast verschwindendes Nebenprodukt der Elektrolyse. Demgemäß bleibt hier auch das Ausmaß der kathodischen Reduktion schon von Stromschluß an ganz gering, während die Sauerstoffentwicklung („Wasserzersetzung“) sehr erhebliche und in bezug auf den Stromanteil recht konstante Beträge erreicht, wie dies zuerst von Oettel in seinen schon zitierten Arbeiten klar dargelegt wurde. Soweit stünden auch diese Verhältnisse mit dem oben besprochenen Zusammenhange zwischen den einzelnen Elektrolysenvorgängen in Übereinstimmung. Den durch den Kurvenverlauf gebotenen Forde-

hierdurch hervorgerufenen Spannungserniedrigung die Voraussetzung für Chloridelektrolyse überhaupt verloren geht (vergl. S. 39); der obige Beweis ist somit nicht als stichhaltig anzusehen.

1) E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chemie **22** (1900), 33.

rungen entspricht hingegen die oben angenommene Theorie nicht, indem ein steigender Gehalt an Alkali aus früher besprochenen Gründen den gegenteiligen Effekt, eine infolge des Zurückdrängens der unterchlorigen Säure bedingte Verzögerung, und Temperaturerhöhung, wieder im Gegensatz zu dem experimentellen Befunde, eine Beschleunigung der chemischen Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat herbeiführen müßte. Mithin wäre also in alkalischer Lösung der Mechanismus der Chloratbildung ein anderer, als in neu-

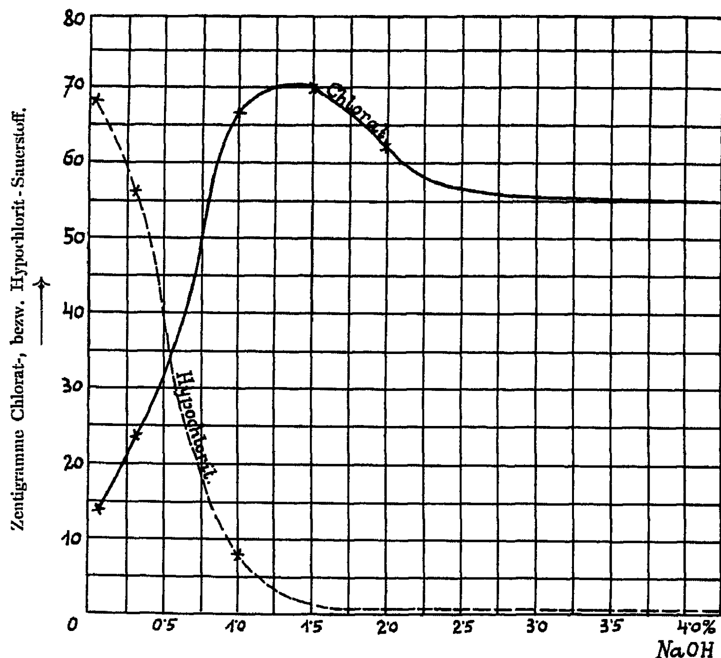
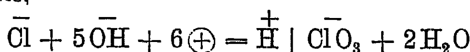


Fig. 4.
Einfluß der Alkalität bei einstündiger Elektrolyse einer Lösung von 20 g NaCl in 100 ccm bei 0 bis 5° C.

traler, müßte also hier, da er nicht ein sekundärer sein kann, ein primärer sein. Über die Natur eines solchen primären rein elektrolytischen Vorganges, der wieder sowohl direkt vom $\bar{Cl}$-Ion aus als auch indirekt von $\bar{ClO}$-Ion aus verlaufen kann, konnte lange Zeit keine einheitliche Auffassung gewonnen werden. Oettel,[1]) der als erster auf diese — scheinbare — Doppelnatur der elektrolytischen Chloratbildung hinwies, spricht bloß von einer „direkten Chloratbildung durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Sauerstoff während ihrer gleichzeitigen Abscheidung an der Anode", ohne

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 5 (1898/99), 1.

diesen Prozeß, den er auf Grund ähnlicher Schlußfolgerungen, wie sie von Foerster und Müller angestellt wurden, in stärker alkalischen Lösungen als vorherrschend annimmt, näher zu formulieren. Dies tat, der Oettelschen Auffassung wohl am nächsten stehend, Haber,[1]) der in Verfolg seiner bei der Elektrolyse von Salzsäure gemachten ausgedehnten Beobachtungen, und kongruent seiner bereits oben angeführten Theorie der Hypochloritbildung, für Chlorat die Gleichung aufstellte,



$$\bar{Cl} + 5\bar{OH} + 6\oplus = \overset{+}{H} \mid \bar{ClO_3} + 2H_2O$$

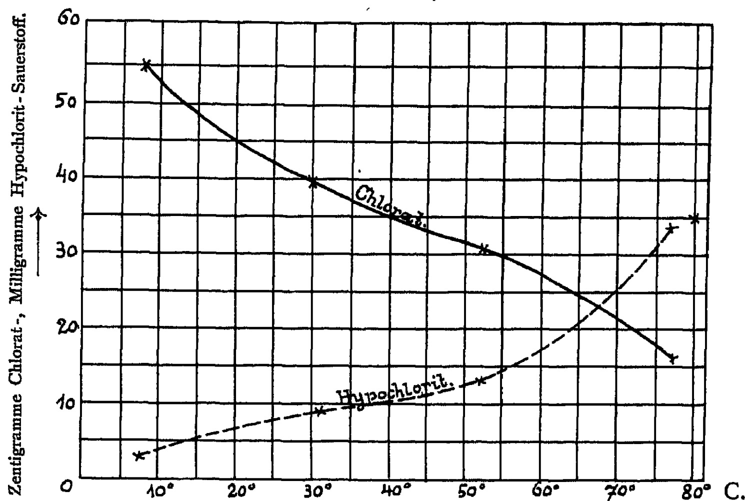


Fig. 5.
Einfluß der Temperatur bei einstündiger Elektrolyse einer Lösung von 20 g NaCl + 4 g NaOH in 100 ccm.

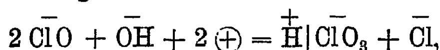
(primäre direkte Chloratbildung[2]); in obiger Zusammenstellung [S. 46] Punkt 3a), deren Gültigkeit er in gleicher Weise für saure, neutrale und alkalische Elektrolyten voraussetzte. Ihm opponiert Wohlwill,[3]) der auf Grund der Tatsache, daß sich in alkalischer Lösung das Verhältnis von Chlorat zu Hypochlorit mit steigender Spannung zugunsten des ersteren verschiebt, die Habersche Reaktionsgleichung für unmöglich erklärt; denn diese verlange einen die $\bar{Cl}$-Ion-Entladung überwiegenden Einfluß der $\bar{OH}$-Ion-Entladung ($5\,\bar{OH} : 1\,\bar{Cl}$), während im Gegenteil steigendes Anodenpotential die

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16** (1898), 198, 329.

2) Über die ausführliche experimentelle und theoretische Begründung dieser Gleichung vergl. Habers zitierte Arbeiten, sowie auch seine Technische Elektrochemie S. 427 ff.

3) l. c.

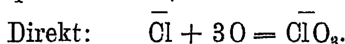
Entladung der Chlorionen gegenüber jener der $\overline{\mathrm{OH}}$-Ionen begünstige. Diesen Anforderungen gemäß ersetzt Wohlwill das Habersche Schema durch das folgende:



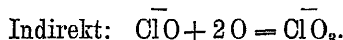
$$2\,\overline{\mathrm{ClO}} + \overline{\mathrm{OH}} + 2\oplus = \overset{+}{\mathrm{H}}|\overline{\mathrm{ClO}_3} + \overline{\mathrm{Cl}},$$

welche Gleichung er unter Ausschluß jeder sekundären, rein chemischen Reaktion der Chloratbildung allgemein zugrunde legt, und die auch späterhin auf Grund einer ausführlichen Untersuchung Lorenz und Wehrlin[1]) akzeptierten. (Primäre indirekte Chloratbildung.)

Die Strenge dieser Beweisführung wird von Müller[2]) widerlegt. Er verwirft zwar die Ansicht Wohlwills nicht, läßt aber daneben auch die Auffassung Habers gelten, und ventiliert selbst zwei weitere primäre Bildungsarten, die wohl die einfachsten und naheliegendsten sind, nämlich Anlagerung von entionisiertem Sauerstoff an $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ion, resp. $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ion:[3])



$$\text{Direkt:}\quad \overline{\mathrm{Cl}} + 3\,\mathrm{O} = \overline{\mathrm{ClO}_3}.$$



$$\text{Indirekt:}\quad \overline{\mathrm{ClO}} + 2\,\mathrm{O} = \overline{\mathrm{ClO}_3}.$$

Daß ein solcher Vorgang durch Temperaturerniedrigung und durch Erhöhung des Anodenpotentiales begünstigt würde, war in aller Analogie mit den Haberschen Beobachtungen zu schließen.

Wir erkennen, daß die Mannigfaltigkeit der auf diesen Gegenstand bezüglichen Hypothesen eine sehr große ist. Soweit auch in alkalischer Lösung die Chloratbildung auf dem Umwege über Hypochlorit angenommen wurde, konnte von neutraler zu alkalischer Elektrolyse insofern ein Übergang konstruiert werden, als hier die primäre Bildung weitaus über die sekundäre, dort die sekundäre über die primäre überwiegt. Da der Übergang jedenfalls ein stetiger ist, so wäre hier eine scharfe Grenze nicht zu erwarten. Jedenfalls zeigte Müller, daß eine 1% NaOH enthaltende, 20%ige NaCl-Lösung sich bei der Elektrolyse nicht wesentlich verschieden von einer neutralen Salzlösung verhalte. Bildet sich nun aber in einer derartigen Lösung Chlorat sekundär, dann müßte trotz des vorhandenen Alkali die Zone nächst der Anode als sauer angenommen werden (Gegenwart von HClO!).

Dieser unter so ungünstigen Verhältnissen wenig plausible saure Charakter der Anodengegend müßte nun auch hier zum Aus-

1) l. c.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22 (1900), 33.
3) Punkt 1a und b, S. 46.

gangspunkt werden für die „elektrolytische“ Chloratbildung, die, wie wir gesehen haben, auch unter günstigeren Umständen, in neutraler Lösung, bezüglich ihres zeitlichen Fortschrittes mit der rein „chemischen“ kaum in Einklang zu bringen ist. Als es sich daher zeigte, daß in keinem Falle, auch nicht bei der Elektrolyse reiner unterchlorigsaurer Salze, das Auftreten freier HClO als erwiesene Tatsache angesehen zu werden brauche, so war der Hypothese von der sekundären Chloratbildung ihre hauptsächliche Grundlage entzogen und die Bahn frei, um bei einer modifizierten Auffassung von der Chloraterzeugung zu einer für die gesamte Chloridelektrolyse einheitlichen Chlorattheorie zu gelangen.

Es mag an dieser Stelle nicht überflüssig erscheinen, nochmals die Grenzlinie zu ziehen zwischen den sich unmittelbar aus den experimentellen Befunden mit Notwendigkeit ergebenden Folgerungen und den hieran sich anschließenden Annahmen und Hypothesen. Als experimentell bewiesen kann gelten, daß in neutraler und wohl auch in schwach alkalischer Lösung Chlorat indirekt, in stärker alkalischer Lösung nicht unter Vermittlung der unterchlorigen Säure, mithin, da dies die einzig uns bekannte sekundäre (rein chemische) Bildungsweise ist, nicht sekundär, also primär entsteht. Soll eine einheitliche Auffassung der Chloratbildung beide Fälle umfassen, so muß diese also, wie immer auch ihr spezieller Mechanismus beschaffen sein mag, primär und indirekt sein, das heißt, sie muß über Hypochlorit durch spezifische Stromwirkung erfolgen; und da es sehr wahrscheinlich ist, daß Chlorat in der Tat unter allen Verhältnissen sich nach gleicher Art bildet, — dies macht schon die Überlegung wahrscheinlich, daß die scheinbare Grenze nicht zwischen sauer und alkalisch, also bei neutral, sondern zwischen mehr und minder alkalisch liegt — so wird jeder völlig befriedigende Chlorat-Mechanismus ein primärer, indirekter sein müssen.

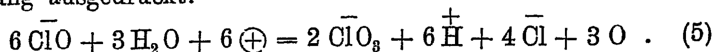
Ein solcher wird von Foerster und Müller[1]) in ihren letzten Publikationen — in sehr richtiger Betonung noch anderweitiger Möglichkeiten[2]) — auf Grund der schon an anderer Stelle (S. 19)

---

1) l. c.

2) Z. B. (Zeitschr. f. Elektroch. **9** [1903], 171) $3\,\overline{ClO} + 2\oplus = Cl_2 + \overline{ClO_3}$; zerlegt in ihre Elemente, würde diese Reaktion anzusprechen sein als Kombination von: $3\,\overline{ClO} = 2\,\overline{Cl} + \overline{ClO_3}$ und $2\,\overline{Cl} + 2\oplus = Cl_2$; sie ist aus mehrfachen Gründen wenig wahrscheinlich, und wird auch von Foerster und Müller mit Recht nicht akzeptiert.

erörterten Beziehungen „vorläufig“ durch die bereits angeführte Gleichung ausgedrückt:



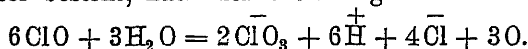
$$6\,\overline{ClO} + 3\,H_2O + 6\oplus = 2\,\overline{ClO_3} + 6\,\overset{+}{H} + 4\,\overline{Cl} + 3\,O \quad . \quad (5)$$

Da nach dieser Formel die Bildung von Chlorat stöchiometrisch an das Auftreten eines zweiten Anodenproduktes, des Sauerstoffs, geknüpft ist, so reiht sich dieser Chlorat-Mechanismus in die vierte Gruppe unserer obigen Übersicht (S. 46) ein. Diskutiert wird derselbe von Foerster und Müller dahin, daß der spezifisch elektrolytische Vorgang in der Entladung der $\overline{ClO}$-Ionen:



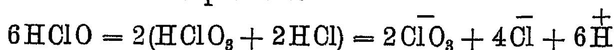
$$6\,\overline{ClO} + 6\oplus = 6\,ClO,$$

der ihn begleitende selbsttätige Vorgang hingegen in der Einwirkung der existenzunfähigen, elektrisch neutralen ClO auf das Lösungsmittel Wasser besteht, nach der Gleichung:



$$6\,ClO + 3\,H_2O = 2\,\overline{ClO_3} + 6\,\overset{+}{H} + 4\,\overline{Cl} + 3\,O.$$

So wahrscheinlich und naheliegend die so vorgenommene Zweiteilung nun aber auch erscheinen mag, es darf doch nicht übersehen werden, daß hierdurch mehr eine Veranschaulichung als eine Erklärung geboten wird, denn die gegebene Auffassung führt zu der bisher, wie mir scheint, nicht genügend beachteten Schwierigkeit, daß hiernach die aus der Entladung hervorgehenden elektrisch neutralen ClO mit Wasser nicht, wie man nach der Ostwaldschen Stufenregel[1]) erwarten sollte, und wie auch in aller Analogie mit den anderen Anionen der Sauerstoffsäuren zu schließen wäre, die zunächst liegende, die labilste Form repräsentierende unterchlorige Säure, sondern unmittelbar — mit Umgehung dieses Zwischengliedes — dessen Zerfallprodukte:



$$6\,HClO = 2(HClO_3 + 2\,HCl) = 2\,\overline{ClO_3} + 4\,\overline{Cl} + 6\,\overset{+}{H}$$

in so gut wie quantitativem Ausmaße liefern. Denn die Annahme einer intermediären Bildung und Zersetzung von HClO ist untunlich, da unterchlorige Säure, wie wir bereits wissen, nur träge zerfällt, und wir so, wieder zurückkommend auf die Gleichungen Seite 52, des durch Formel 5 gegebenen Fortschrittes einer Koppelung zwischen Stromwirkung, Sauerstoffentwicklung und Chloratbildung wieder verlustig würden. Aus diesem Grunde würde es mir vom streng wissenschaftlichen Standpunkte aus richtiger erscheinen, das immerhin hypothetische Element der „Entladung“ der $\overline{ClO}$-Ionen ganz zu eleminieren und bei durch experimentelle Befunde nahe-

---

1) Siehe S. 22.

gelegter Annahme der Gleichung 5 dieselbe einfach in ihrer Bruttoform zu akzeptieren.[1]) Indessen gibt die auch dem $Cl\bar{O}$-Ion selbstverständlich notwendig zukommende Entladungsfähigkeit dem von Foerster und Müller in seine Einzelvorgänge zerlegten Chlorat-Mechanismus etwas derart Bestechendes, daß auch wir, schon der Einfachheit des Ausdruckes halber und aus Anschaulichkeitsgründen, uns die Chloratbildung nach 5 mit der Entladung der $Cl\bar{O}$-Ionen in Zusammenhang denken wollen — unbeschadet der vorstehenden Bemerkungen, die nur die Schwierigkeit aufdecken sollen, welche mit dieser Annahme verknüpft ist, und den Zweck haben, den Anschluß der Foersterschen Gleichung an eine Reihe anderer denkbarer, unten kurz erwähnter Chlorat-Mechanismen[2]) zu ermöglichen, bei denen von einer tatsächlichen Entladung der Hypochloritionen schon deshalb keine Rede sein könnte, weil hier die Anzahl der reagierenden $Cl\bar{O}$-Ionen von der der ⊕ verschieden ist, die aber — in ihrer Form allerdings vorerst willkürlich — mit Schema 5 zumindest bezüglich ihrer unmittelbaren experimentellen Grundlage gleichwertig wären; diese beruht vorzugsweise darauf, daß in der betreffenden Chloratformel qualitativ und quantitativ

der Mechanismus der Sauerstoffentwicklung zum Ausdruck gelangt. Gleichung 5 knüpft dieselbe — zunächst qualitativ — in sehr plausibler Weise an die $Cl\bar{O}$-Entladung.[3]) Daneben wird das $\bar{O}$-, beziehungsweise $\bar{O}H$-Ion in neutraler Lösung nur unter Ausnahmebedingungen zur Sauerstofflieferung herangezogen werden,[4]) nämlich dann, wenn die Chlorionen-Konzentration hart an der Anode aus irgendwelchen Gründen besonders gering ist. Daß in alkalischer Lösung die Verhältnisse wesentlich anders liegen, indem hier in erster Reihe die $\bar{O}H$-Ionen befähigt sind, an der

c) Saue stoffentwi lung.

---

1) Der Mangel an erwünschter Durchsichtigkeit des elektrochemischen Reaktionsmechanismus, den wir hierbei allenfalls in Kauf nehmen müßten, scheint mir um nichts größer zu sein, als die Unsicherheit, mit der etwa aus der Gleichung irgend einer komplizierteren rein chemischen Reaktion, von denen ja bis heute nur die allerwenigsten kinetisch eindeutig sichergestellt sind, auf die Kinetik des betreffenden Vorganges geschlossen werden kann. Legt man den Symbolen ⊕, resp. ⊖ den Charakter von Elementen bei, so erkennt man unmittelbar den hier bestehenden Parallelismus, der seinerseits hinwiederum bezüglich der Diskussion des tatsächlichen Verlaufes solcher durch die betreffende Bruttogleichung ausgedrückten elektrochemischen Prozesse zu möglichster Vorsicht mahnt.

2) Vergl. Anm. 1, S. 60.

3) Vergl. auch Foerster und Sonneborn, Zeitschr. f. Elektroch. **6** (1899/1900), 597.

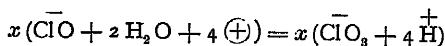
4) Vergl. S. 38.

Stromarbeit teilzunehmen, — „Wasserzersetzung" ohne begleitende Chloratbildung — wurde schon oben bemerkt.

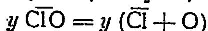
Formel 5 gibt jedoch mehr als die bloße Kenntnis von der Natur der Sauerstoff- und Chloratbildung. Sie regelt für neutrale Lösungen — in quantitativer Hinsicht — deren stöchiometrische Beziehungen, und die experimentelle Bestätigung derselben gibt ihr die für ihre Gültigkeit zwar nicht hinreichende,[1]) aber notwendige Stütze. Experimentell in weitester und wohl auch bequemster Form zugänglich wird nun aber Gleichung 5 dann, wenn sämtliches neu gebildete Hypochlorit der Zerstörung anheimfällt und die Versuchsbedingungen derartige sind, daß diese Zerstörung nicht anders als anodisch erfolgen kann, wie dies der Fall ist, wenn sich bezüglich des Hypochlorits ein stationärer Zustand bei (künstlicher) Hintanhaltung der kathodischen Reduktion, die Nachbildung und Verweilung neuen Hypochlorits erfordern würde, und

---

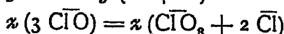
1) Läßt man als Beleg für Gleichung 5 nur die der Chloridelektrolyse direkt entnommene Beziehung — Chloratsauerstoff zu entweichendem Sauerstoff wie 2 zu 1, Chloratnutzeffekt $66\,^2/_3\,\%$ im stationären, reduktionsfreien Zustand — gelten, und zieht zu ihrer Stütze nicht auch das aus der Elektrolyse reiner unterchloriger Säure gewonnene Resultat heran, wonach — allerdings unter Verhältnissen, die von Nebenvorgängen nicht ganz befreit werden konnten — unterchlorige Säure bei der Elektrolyse Chlorat und Chlorid im Äquivalentverhältnisse 3 zu 1 zu liefern scheint (vergl. S. 19), so ist Gleichung 5 keineswegs die einzig mögliche, die dem erstgenannten und durch Formel 5 besonders gekennzeichneten empirischen Elektrolyse-Ergebnisse entspricht; diesem wird vielmehr jede Gleichung genügen, die sich zum Beispiel nach folgendem, im Sinne der Ausführungen auf S. 46 Punkt 4 aufgestelltem Schema:



$$x(\overline{ClO} + 2\,H_2O + 4\,\oplus) = x(\overline{ClO_3} + 4\,\overset{+}{H})$$

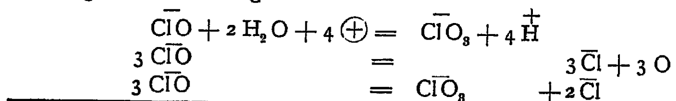


$$y\,\overline{ClO} = y\,(\overline{Cl} + O)$$



$$z\,(3\,\overline{ClO}) = z\,(\overline{ClO_3} + 2\,\overline{Cl})$$

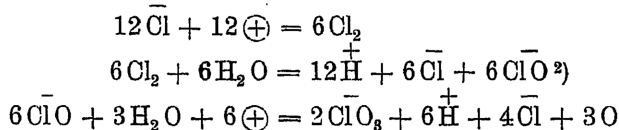
aufbaut, wofern die leicht auffindbare Bedingung erfüllt ist: $2\,y = 3\,(x + z)$, wobei alle Größen selbstverständlich nur ganze Zahlen sein können, y also jedenfalls durch 3 teilbar sein muß. Gleichung 5 ergibt sich hieraus als Spezialfall, wenn $x = 3$, $y = 6$, $z = 1$. Allgemein hätten wir die Variationen für folgeweise x, y, z: 1, 3, 1; 1, 6, 3; 3, 6, 1 usw., und bekämen so beispielsweise mit den ersten drei Koeffizienten für die „anodische Chloratbildung" die Gleichung:



$$\begin{aligned} \overline{ClO} + 2\,H_2O + 4\,\oplus &= \overline{ClO_3} + 4\,\overset{+}{H} \\ 3\,\overline{ClO} &= 3\,\overline{Cl} + 3\,O \\ 3\,\overline{ClO} &= \overline{ClO_3} + 2\,\overline{Cl} \end{aligned}$$

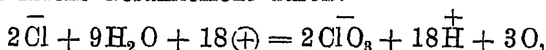
zusammengefaßt: $7\,\overline{ClO} + 2\,H_2O + 4\,\oplus = 2\,\overline{ClO_3} + 4\,\overset{+}{H} + 5\,\overline{Cl} + 3\,O$, welche in Hinblick auf die Chlorat-Sauerstoff-Beziehung den experimentellen Resultaten ebensogut entspräche, wie obige Gleichung 5.

bei Ausschluß jeder Nebenreaktion eingestellt hat.[1]) Denn dann sind unter Annahme der Formel 5 die anodischen Vorgänge in ihren gegenseitigen quantitativen Beziehungen ausdrückbar durch die Gleichungen:



$$12\,\overline{\mathrm{Cl}} + 12\oplus = 6\,\mathrm{Cl_2}$$
$$6\,\mathrm{Cl_2} + 6\,\mathrm{H_2O} = 12\,\overset{+}{\mathrm{H}} + 6\,\overline{\mathrm{Cl}} + 6\,\overline{\mathrm{ClO}}\;^{2)}$$
$$6\,\overline{\mathrm{ClO}} + 3\,\mathrm{H_2O} + 6\oplus = 2\,\overline{\mathrm{ClO_3}} + 6\,\overset{+}{\mathrm{H}} + 4\,\overline{\mathrm{Cl}} + 3\,\mathrm{O}$$

oder in ihrem Gesamteffekt durch:



$$2\,\overline{\mathrm{Cl}} + 9\,\mathrm{H_2O} + 18\oplus = 2\,\overline{\mathrm{ClO_3}} + 18\,\overset{+}{\mathrm{H}} + 3\,\mathrm{O},$$

woraus hervorgeht, daß sich dann der Strom zwischen Chlorat und Sauerstoff im Äquivalentverhältnisse 2:1 verteilt, d. h. der Partialeffekt der Elektrolyse muß unter diesen Umständen in einer Stromausbeute von $66^2/_3$% an Chlorat und $33^1/_3$% an Sauerstoff bestehen. Diese Forderung der Theorie findet nun in der Tat durch die experimentellen Ergebnisse eine sehr gute Bestätigung. Bei fortgesetzter Elektrolyse neutraler Salzlösungen liefert der Strom bei konstant bleibendem Gehalt an aktivem Chlor nur noch Chlorat und Sauerstoff, und zwar, wenn man durch einen Kunstgriff, auf den wir noch zurückkommen werden, die kathodische Reduktion unterdrückt, — in Äquavalenten gemessen — doppelt soviel des ersteren als des letzeren. Ist der kathodische, reduzierende Einfluß nicht ganz aufgehoben, so sinkt naturgemäß sowohl die Ausbeute an Chlorat als an Sauerstoff. Es ist also ein Partial-Nutzeffekt an Chlorat

---

1) Es sei jedoch ausdrücklich bemerkt, daß sich die Chlorat-Sauerstoff-Beziehung auch innerhalb eines **beliebigen** Stadiums der Elektrolyse durch Bestimmung des während einer gewissen Dauer des Versuches entwickelten Gesamtsauerstoffs und Ermittlung der während dieser Zeit erfolgten Chloratzunahme verifizieren lassen müßte. Auch dann wäre doppelt soviel Chloratsauerstoff als Sauerstoffgas zu erwarten, nur daß diese beiden Werte zur Stromarbeit in keinem allgemein gültigen Verhältnis zu stehen brauchten. Indessen scheint ein solcher Versuch noch nicht ausgeführt worden zu sein, obwohl er gerade im Interesse allseitiger Sicherstellung der genannten Beziehung wünschenswert wäre.

2) Um nicht durch Einbeziehung der kathodisch gebildeten $\overline{\mathrm{OH}}$-Ionen die anodischen Vorgänge zu komplizieren, wurde hier, was ja prinzipiell statthaft ist, der Einwirkung von Chlor auf Alkali die Einwirkung von Chlor auf Wasser vorausgehend angenommen und letzterer eine etwas modifizierte, für unsere Zwecke geeignetere Form gegeben. Es sind dann die $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen, welche durch die kathodischen $\overline{\mathrm{OH}}$-Ionen neutralisiert gedacht werden können.

von $66^2/_3$ % bei Elektrolyse neutraler Salzlösung der maximal erreichbare.

d) Weitere Verluste an akt. Chlor.

Die Quelle der Verluste an aktivem Chlor sind durch die bisher angegebenen, sich über die Hypochloritbildung superponierenden Reaktionen noch nicht vollkommen erschöpft, doch treten eventuelle weitere Verluste an Umfang und Wichtigkeit weit hinter den besprochenen zurück. Hier wäre der geringfügige Chlorentgang zu nennen, der davon herrührt, daß in neutraler Lösung zu Beginn der Elektrolyse, zumal bei hoher Stromdichte, in der Regel etwas Chlor gasförmig entweicht, indem in den ersten Augenblicken das Verweilen des Chlors in der Lösung infolge Mangels an genügenden $\bar{OH}$- und $Cl\bar{O}$-Ionen weniger begünstigt ist, als während des regulären Verlaufes der Elektrolyse. Es ist dies ein Verlust, der sich ersichtlicherweise von selbst begrenzt, indem der Elektrolyt hierdurch Salzsäure verliert, also alkalisch wird, und so die weitere Chlorentbindung hintanhält. In der Entwicklung der Theorie der Hypochlorit- und Chloratbildung hat dieses anfängliche Sonderverhalten eine erhebliche Rolle gespielt, indem Haber bei der Diskussion seiner Gleichungen[1]) die so gewonnene Alkalität als eine der Quellen der entladenen Hydroxylionen ansah. Später zeigte Müller,[2]) daß diese Chlorverluste nur sehr gering sind und sich, wie vorauszusehen ist, nur auf die ersten Minuten der Elektrolyse erstrecken. Eine besondere Bedeutung für Mechanismus oder Ausbeute kommt also dieser Erscheinung nicht zu.

Anders verhält es sich, wenn die Menge entweichenden Chlors infolge zeit- oder stellenweise gehinderter oder erschwerter Diffusion zwischen Anode und Kathode erheblichere Beträge erreicht. Bei Herstellung elektrolytischer Bleichflüssigkeit ist ein solcher Zustand, der bekanntlich für die getrennte Erzeugung von Chlor und Alkali typisch ist, selbstredend sorgfältig zu vermeiden, und ist bei Konstruktion der Bleichelektrolyseure wohl darauf zu achten, daß Nebenschlüsse, die Stromdurchgang zwar gestatten, den Diffusionsweg aber komplizieren, etwa auch außerhalb des Zirkulationsbereiches liegen, nach Tunlichkeit zu vermeiden sind; daß diese Einflüsse sich um so stärker geltend machen werden, je geringer die mechanische, diffusionfördernde Vermischung der Lösung während der Elektrolyse ist (Laugenzirkulation u. dgl.), ist einleuchtend. Insbesondere müssen Apparate mit bipolaren Elektroden, wie sie

1) Seite 55.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22** (1900), 33.

in der Praxis üblich[1]) sind, so gebaut sein, daß die Zwischenelektroden — trotz leichter Auswechselbarkeit — an die Wandungen möglichst eng, „stromdicht" anschließen.[2])

Ein weiterer Punkt, der geeignet wäre, unter Umständen den Nutzeffekt an aktivem Chlor herabzudrücken, ist die Möglichkeit der Depolarisation des Chlors an der Anode durch dort vorhandenen Wasserstoff unter Bildung von Salzsäure, oder, exakter ausgedrückt, die Ionisation des an die Anode hindiffundierenden Wasserstoffs an Stelle der Desionisation des Chlorions. Über den Eintritt und das Ausmaß dieses theoretisch sehr wohl denkbaren Vorganges ist nichts bekannt, ein Zeichen, daß diese Art des Elektrolysenverlaufes in der Regel gänzlich zu vernachlässigen ist. Bei der geringen Löslichkeit von Wasserstoff wird an der Anode im allgemeinen so wenig von diesem Gase zugegen sein, daß seine Teilnahme an den anodischen Reaktionen ganz und gar in den Hintergrund tritt. Wohl aber könnte dem genannten Prozeß ein größerer Anteil der Stromarbeit zum Opfer fallen, wenn die Versuchsbedingungen derart sind, daß die Anode während der Elektrolyse unausgesetzt von Wasserstoffgas bespült ist. Dies ist der Fall, wenn sich bei horizontaler Elektrodenanordnung die Anode über der Kathode befindet. Es erscheint nicht unmöglich, daß es vorzugsweise diese Stromwirkung ist, welche bei horizontalen Elektroden den Unterschied im Nutzeffekte bei Polwechsel hervorruft.[3]) Dieser sinkt nämlich sehr deutlich, so oft die Stromrichtung so gewählt ist, daß sich die Anode oberhalb der Kathode befindet, so daß der nach oben entweichende Wasserstoff das Anodendrahtnetz passieren muß. Experimentelle Belege für diese Annahme sind jedoch, soweit mir bekannt, derzeit nicht vorhanden.

---

1) Vergl. Engelhardts Monographie S. 122 ff.

2) Bei erschwerter Kommunikation zwischen Anoden- und Kathodenzonen braucht übrigens der Verlust nicht immer gerade im Entweichen überschüssigen Chlorgases zu bestehen. Letzteres wird, wie wir bereits wissen, bei reichlicher Gegenwart von Hypochlorit in hydrolytischer Form gelöst bleiben, und die so entstandene unterchlorige Säure wird bei längerem Verweilen neben Hypochlorit ihrerseits indirekt einen Verlust an aktivem Chlor durch dessen Umwandlung in Chlorat hervorrufen. Auch dies wurde ja bereits an früherer Stelle erörtert.

3) Diese Erklärungsart verdanke ich einem freundlichen Hinweise meines werten Kollegen Herrn Nußbaum. — Der schon von Fogh (Inauguraldissertation, Jena 1889) beobachtete, auch für die Chloratbildung günstige Effekt der Lagerung der Kathode über die Anode bei Elektrolyse von chlorcalciumhaltigen Lösungen steht mit der oben erwähnten Erscheinung in keinem Zusammenhange. (Vergl. auch S. 95.)

Analytische Formulierung der Abhängigkeit des akt. Chlors von der Zeitdauer der Elektrolyse.

Die Erkenntnis, daß die drei den Nutzeffekt an aktivem Chlor beeinflussenden Hauptfaktoren — Chlorat, Sauerstoff und Reduktion — sich erst auf Grund vorgebildeten Hypochlorits auszubilden vermögen, führt nun auch zu einer analytischen Formulierung der Abhängigkeit des jeweiligen „Chlor"-Gehaltes von der Zeitdauer der Elektrolyse, die in willkommener Weise den durch die graphische Darstellung in Figur 2 und 3 veranschaulichten Zusammenhang zwischen allen diesen Größen in mathematische Gestalt zu bringen erlaubt. Nach Formel 5 ist die in der Zeiteinheit erzeugte Menge von Chlorat und Sauerstoff der in dieser Zeit entladenen Zahl $\bar{Cl}O$-Ionen unmittelbar proportional; letztere werden wir nun aber ceteris paribus der in dem betreffenden Zeitmomente vorhandenen Anzahl $\bar{Cl}O$-Ionen proportional setzen können. Daß zwischen dieser und dem Reduktionsbetrage gleichfalls Proportionalität besteht, ist von vornherein naheliegend, und somit herrscht fortgesetzt Proportionalität zwischen dem jeweiligen Chlorverlust und Chlorgehalt, dessen tatsächlicher Zuwachs gleich ist der Differenz des theoretisch anodisch entstehenden und des anodisch und kathodisch verbrauchten Hypochloritchlors. Beträgt nach dem Faradayschen Gesetze die in der Zeiteinheit theoretisch gebildete Chlormenge — unter Zugrundelegung der betreffenden Stromstärke und Laugenmenge — $a\,^0/_0$, so erhalten wir mithin für den der Zeit dt entsprechenden Zuwachs dx an $^0/_0$ aktivem Chlor

$$dx = (a - kx)\,dt,$$[1]

wo k eine bloß von den während der Elektrolyse unverändert gehaltenen Größen (Stromdichte, Temperatur usw.) abhängige Konstante ist. Diese Gleichung, zu der mein geschätzter Kollege bei der Siemens & Halske A.-G., Herr Ing. chem. J. Nußbaum, mit dessen liebenswürdiger Zustimmung auch die folgenden Tabellen hier wiedergegeben sind, auf Grund zahlreicher Versuche gelangt ist, gibt integriert

$$t = \int \frac{dx}{a - kx}$$
$$= -\frac{1}{k}\ln(a - kx) + C.$$

1) Im Grunde genommen ist x die Konzentration der Hypochloritionen, nicht die des Hypochloritsalzes. Unter der annähernd zutreffenden Voraussetzung jedoch, daß das Hypochlorit in dem hier in Betracht kommenden Konzentrationsintervall seinen Dissoziationsgrad nicht ändert, sind beide Konzentrationen einander proportional, so daß die Gesamt- an Stelle der Ionenkonzentrationen treten kann.

Zählen wir t von Beginn der Elektrolyse, so ist

$$\text{für } t = 0,\ x = 0,$$

daher
$$C = \frac{1}{k}\ln a, \text{ und mithin}$$
$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{a}{a - kx}.$$

Diese Beziehung, welche die Abhängigkeit des Gehaltes an aktivem Chlor von der Dauer der Elektrolyse regelt und aus zwei zusammengehörigen Werten von x und t den ganzen Verlauf der Elektrolyse berechnen läßt, ist noch einer weiteren Umformung fähig.

Lösen wir nach x auf, so erhalten wir

$$x = \frac{a}{k}(1 - e^{-kt}).$$

$$\text{Für } t = \infty, \text{ wird } x = x_\infty = \frac{a}{k},$$

welcher Gehalt den Grenzwert an aktivem Chlor darstellt, der theoretisch erst bei unendlich lang fortgesetzter Elektrolyse erreichbar ist. Da jedoch e^{-kt} mit wachsendem t sehr rasch gegen Null konvergiert, so wird dieser Höchstwert praktisch schon innerhalb endlicher Zeitgrenzen erreicht sein, d. h. es wird — was wir ja bereits oben erkannt haben — bei fortgesetzter Elektrolyse sehr bald ein stationärer Zustand eintreten, während dessen ebensoviel Hypochlorit gebildet, als zerstört wird; dann arbeitet die Elektrolyse mit einem partiellen Strom-, also auch Kraft-Nutzeffekt von 0 %, muß also selbstverständlich und zwar noch vor Erreichung dieses Zustandes unterbrochen werden.

Führen wir x_∞ in obige Gleichung ein, indem wir hinter dem Logarithmus Zähler und Nenner durch a dividieren, so erhalten wir

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{1}{1 - \frac{k}{a}x} = \frac{x_\infty}{a}\ln\frac{x_\infty}{x_\infty - x},$$

eine Beziehung, in der alle Größen einer direkten experimentellen Bestimmung zugänglich sind, und aus der man auf Grund einer einzigen Titration den unter den betreffenden Umständen überhaupt erzielbaren Höchstgehalt an aktivem Chlor ermitteln kann. Da diese Gleichung aber nach x_∞ nicht unmittelbar lösbar ist, so muß zu deren rechnerischer Auswertung ein Umweg eingeschlagen werden. Dieser führt über den jeweiligen Chlornutzeffekt η; letzterer ergibt sich zu

$$\eta = \frac{x}{at} = \frac{x_\infty}{at}\left(1 - e^{-\frac{at}{x_\infty}}\right) = \xi\left(1 - e^{-\frac{1}{\xi}}\right),$$

wenn wir mit $\xi = \frac{x_\infty}{at}$ bezeichnen. Setzen wir nun in diese letzte Gleichung, die frei von allen Apparaten- und Elektrolysenkonstanten ist, für ξ der Reihe nach verschiedene Zahlenwerte ein, und rechnen zurück nach η, und wählen wir — was durch Probieren unter Zuhilfenahme der regula falsi leicht möglich ist — ξ so, daß wir η als ganzzahlige Prozente von 0 bis 100 (also 0,0·01, 0·02 ... bis 0·99, 1·00) bekommen, so ist hiermit der Schlüssel zur Berechnung von x_∞ gegeben. Man sucht in der so erhaltenen, nachstehend abgedruckten η, ξ-Tabelle jenes ξ, das dem zur Zeit t experimentell (z. B. nach der Bunsenschen Titrationsmethode) bestimmten Chlor-Nutzeffekt η entspricht. Daraus berechnet sich dann x_∞ sehr einfach nach der Gleichung:

$$x_\infty = at\xi,$$

in der jetzt alle Größen gegeben sind. Will man nicht nur den Endzustand, sondern den ganzen Verlauf der Elektrolyse hinsichtlich der zeitlichen Zunahme des Chlorgehaltes aus einem einzelnen titrimetrischen Resultate vorausbestimmen, so benützt man zweckmäßig die Gleichung

$$x = x_\infty \left(1 - e^{-\frac{at}{x_\infty}}\right),$$

in der nun x_∞ bekannt ist. Die für die praktische Verwertbarkeit dieser Formeln notwendige Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Nutzeffekt und Variabeln ξ vermittelt Tabelle IV (S. 67), aus der für den gefundenen Nutzeffekt ξ direkt abgelesen werden kann. In der 3. Kolumne befinden sich die Differenzen von ξ, wie sie einem Ansteigen des Nutzeffektes um eine Einheit entsprechen. Für Bruchteile der Einheit muß sinngemäß interpoliert werden.

Es sind in der Literatur nicht viele Angaben vorhanden, an denen die gegebenen Formeln, die naturgemäß nur für neutrale Chloridelektrolyse Gültigkeit haben, nachgeprüft werden könnten. Versucht man, sie an der Hand jener Versuche zu verifizieren, die Müller zu den S. 50 u. 51 reproduzierten Kurven (Fig. 2 u. 3) geführt haben, so erhält man für seine Zahlen bei 0° wenig befriedigende Resultate. Der Grund hierfür ist, daß auch der aus dem bezüglichen Hypochloritsauerstoff berechnete Nutzeffekt in seinem Gange einen ganz unregelmäßigen Verlauf aufweist, der wohl auf die von dem kleinen Lösungsvolum und den häufigen Probeentnahmen herrührenden Bestimmungsfehler, dann aber auch darauf zurückzuführen ist, daß, wie Müller selbst angibt, sich die Titrierresultate auf einen etwas späteren Zustand der Lösung beziehen, als die Zeitangaben aussagen.

Tabelle IV.

Nutzeffekt an aktivem Chlor	ξ	Differenzen	Nutzeffekt an aktivem Chlor	ξ	Differenzen
0,0 %	0,0000	......	51,0 %	0,6491	0,0216
1,0 „	0,0100	0,0100	52,0 „	0,6715	0,0224
2,0 „	0,0200	0,0100	53,0 „	0,6947	0,0232
3,0 „	0,0300	0,0100	54,0 „	0,7188	0,0241
4,0 „	0,0400	0,0100	55,0 „	0,7440	0,0252
5,0 „	0,0500	0,0100	56,0 „	0,7702	0,0262
6,0 „	0,0600	0,0100	57,0 „	0,7977	0,0275
7,0 „	0,0700	0,0100	58,0 „	0,8265	0,0288
8,0 „	0,0800	0,0100	59,0 „	0,8566	0,0301
9,0 „	0,0900	0,0100	60,0 „	0,8880	0,0314
10,0 „	0,1000	0,0100	61,0 „	0,9208	0,0328
11,0 „	0,1100	0,0100	62,0 „	0,9551	0,0343
12,0 „	0,1200	0,0100	63,0 „	0,9920	0,0369
13,0 „	0,1301	0,0101	64,0 „	1,0304	0,0384
14,0 „	0,1401	0,0100	65,0 „	1,0710	0,0406
15,0 „	0,1502	0,0101	66,0 „	1,1141	0,0431
16,0 „	0,1603	0,0101	67,0 „	1,1594	0,0453
17,0 „	0,1705	0,0102	68,0 „	1,2075	0,0481
18,0 „	0,1807	0,0102	69,0 „	1,2585	0,0510
19,0 „	0,1910	0,0103	70,0 „	1,3134	0,0549
20,0 „	0,2014	0,0104	71,0 „	1,3717	0,0583
21,0 „	0,2119	0,0105	72,0 „	1,4341	0,0624
22,0 „	0,2225	0,0106	73,0 „	1,5003	0,0662
23,0 „	0,2332	0,0107	74,0 „	1,5728	0,0725
24,0 „	0,2441	0,0109	75,0 „	1,6506	0,0778
25,0 „	0,2551	0,0110	76,0 „	1,7347	0,0841
26,0 „	0,2662	0,0111	77,0 „	1,8262	0,0915
27,0 „	0,2776	0,0114	78,0 „	1,9258	0,0996
28,0 „	0,2892	0,0116	79,0 „	2,0352	0,1094
29,0 „	0,3009	0,0117	80,0 „	2,1541	0,1189
30,0 „	0,3128	0,0119	81,0 „	2,2868	0,1327
31,0 „	0,3250	0,0122	82,0 „	2,4344	0,1476
32,0 „	0,3374	0,0124	83,0 „	2,5974	0,1630
33,0 „	0,3501	0,0127	84,0 „	2,7819	0,1845
34,0 „	0,3631	0,0130	85,0 „	2,9913	0,2094
35,0 „	0,3764	0,0133	86,0 „	3,2303	0,2390
36,0 „	0,3900	0,0136	87,0 „	3,5052	0,2749
37,0 „	0,4040	0,0140	88,0 „	3,8265	0,3213
38,0 „	0,4183	0,0143	89,0 „	4,2064	0,3799
39,0 „	0,4330	0,0147	90,0 „	4,6613	0,4549
40,0 „	0,4481	0,0151	91,0 „	5,2185	0,5572
41,0 „	0,4636	0,0155	92,0 „	5,9106	0,6921
42,0 „	0,4796	0,0160	93,0 „	6,810	0,900
43,0 „	0,4961	0,0165	94,0 „	8,004	1,194
44,0 „	0,5130	0,0169	95,0 „	9.65	1,65
45,0 „	0,5306	0,0176	96,0 „	12,15	2,50
46,0 „	0,5487	0,0181	97,0 „	16,45	4,30
47,0 „	0,5674	0,0187	98 „	25,1	8,6
48,0 „	0,5867	0,0193	99 „	53	28
49,0 „	0,6067	0,0200	100 „	∞	∞
50,0 „	0,6275	0,0208			

Die Ergebnisse bei 50°, bei denen, wie man sich leicht überzeugen kann, auch die Hypochloritnutzeffekte erheblich gleichförmiger abnehmen, folgen unseren Formeln wohl besser, aber noch immer nicht zufriedenstellend; hier sind es zweifellos die durch die Temperaturerhöhung hervorgerufenen Nebenreaktionen, die, wie weiter unten noch zu erwähnen sein wird, die Üereinstimmung verhindern. Arbeitet man aber, wie es ja in der Technik der Fall ist, in der Kälte und achtet sorgfältig darauf, daß die betreffenden Elektrolysen-, Elektrolyt- und Apparatenverhältnisse während der ganzen Dauer der Elektrolyse unverändert erhalten bleiben, — Bedingung für die tatsächliche Konstanz der Konstanten k — so findet man durchwegs die Gültigkeit obiger Beziehungen gut bestätigt. Dort, wo sie versagten, hat sich stets herausgestellt, daß während des Versuches Unregelmäßigkeiten, wie Stromschwankungen, Kathodenüberzüge und dergl., zutage traten, so daß für derartige Störungen die Gültigkeit, resp. Ungültigkeit der Formeln geradezu als Kriterium dienen kann.

Um die Verwendbarkeit der abgeleiteten Gleichungen zu demonstrieren, sei zunächst in Tabelle V für eine der von Müller an anderer Stelle[1]) publizierten Versuchsreihen x_∞ berechnet, das sich in diesem Falle in der Tat als sehr gut konstant erweist, ferner seien aus der großen Zahl der von Nußbaum im Laboratorium der Siemens & Halske A.-G. auf Veranlassung Engelhardts aus-

Tabelle V.

Mittlere Stromstärke, berechnet aus dem Voltameterniederschlag 4,22 Amp.

$D_k = 7{,}48 \frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2} \cdot D_a = 0{,}08 \frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$. Temperatur 8—16° C.

Die Lösung (100 ccm) enthielt 7 g NaCl. Spannung 10,2 Volt.
Elektroden aus Platin.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g gefunden	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit g theoretisch ($= at$)	Nutzeffekt η	ξ	$x_\infty = at \cdot \xi$
10	0,154	0,211	73,0	1,5003	0,317
20	0,238	0,422	56,4	0,7812	0,330
30	0,288	0,633	45,5	0,5396	0,341
45	0,329	0,950	34,6	0,3711	0,352
60	0,335	1,266	26,5	0,2719	0,344
90	0,347	1,899	18,3	0,1838	0,348
120	0,334	2,532	13,2	0,1321	0,334

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22** (1900), 33. Versuch 14. Übrigens fügt sich auch Versuch 13, wohl mit einigen Schwankungen, den obigen Gesetzmäßigkeiten recht gut ein.

geführten Elektrolysen zwei[1]) herausgegriffen (Tabelle VI u. VII), um deren Verlauf an der Hand obiger Formel rechnerisch zu verfolgen.

Tabelle VI.

18 Liter NaCl-Lauge vom spez. Gew. 1,064 (ca. 98[2]) g NaCl im Liter); 5 Zellen hintereinander geschaltet; Elektroden, bipolar angeordnet, aus Achesonkohlen (künstlichem Graphit[3]); Spannung 6,5 Volt pro Zelle, Gesamtspannung 32,5 Volt; Strom rund 49 Amp.; Stromdichte 14,1 Amp./dm²; Temperatur 14—15° C.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	Strom im Mittel	Prozent aktives Chlor gefunden	Prozent aktives Chlor theoretisch at	Nutzeffekt Prozent η	ξ	$x_\infty = at\,\xi$	Prozent aktives Chlor berechnet aus Mittelwert x_∞ (1,37)	Höchstwert x_∞ (1,42)
10	50	0,243	0,307	79,3	2,0709	0,635	0,274	0,277
20	50	0,471	0,614	76,7	1,7988	1,105	0,494	0,501
30	50	0,648	0,921	70,4	1,3367	1,234	0,672	0,677
40	50	0,803	1,228	65,5	1,0926	1,34	0,813	0,821
50	49,8	0,929	1,530	60,7	0,9110	1,39	0,924	0,935
60	49,7	1,015	1,830	55,4	0,7545	1,38	1,01	1,03
70	49,6	1,105	2,135	51,8	0,6670	1,42	1,08	1,105
80	49,4	1,159	2,420	48,0	0,5867	1,42	1,135	1,159
90	49,2	1,211	2,720	44,6	0,5236	1,42	1,18	1,211
100	49,1	1,244	3,010	41,4	0,4700	1,415	1,218	1,248
110	49,1	1,276	3,310	38,6	0,4271	1,415	1,247	1,28
120	49,0	1,300	3,595	36,2	0,3928	1,415	1,27	1,307
130	48,9	1,314	3,90	33,7	0,3592	1,40	1,29	1,328
140	48,8	1,326	4,19	31,7	0,3337	1,397	1,305	1,345
160	48,7	1,350	4,79	28,2	0,2915	1,395	1,327	1,37
180	48,6	1,361	5,38	25,3	0,2584	1,390	1,343	1,388
					Mittel[4])	1,37		

Bedenkt man, wie schwierig es ist, während eines mehrstündigen, technischen Bedürfnissen angepaßten Versuches alle Verhältnisse — Stromdichte, Temperatur, Zirkulationsgeschwindigkeit usw. — genau unverändert zu erhalten, und berücksichtigt, daß die Chloridkonzentration schon an und für sich durch die

1) Siehe Engelhardts mehrfach erwähnte Monographie, Tabelle XIII und XVII.

2) Die in Muspratt „Technische Chemie" 6. Band, S. 561 abgedruckte „Soolgehaltstabelle", die für Kochsalzlösungen verschiedenen spezifischen Gewichts, bezogen auf 18,75° C., die Volum- und Gewichtsprozente Salz wiedergibt, ist nicht richtig. Die derzeit genauesten Werte werden wohl aus den von Kohlrausch (vergl. S. 6) ermittelten Zahlen (für 18° C.) durch graphische Interpollation erhalten.

3) Engelhardt, l. c. S. 130.

4) Mit Ausschluß der ersten Zahl.

Tabelle VII.

18 Liter NaCl-Lauge vom spez. Gew. 1,150 (ca. 234 g NaCl im Liter); 5 Zellen hintereinander geschaltet; Elektroden, bipolar angeordnet, aus Achesonkohlen; Spannung 6,5 Volt pro Zelle, Gesamtspannung 32,5 Volt; Strom rund 71 Amp.; Stromdichte 20,5 Amp./dm^2; Temperatur 13—14° C.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse Minuten	Strom im Mittel	Prozent aktives Chlor gefunden	Prozent aktives Chlor theoretisch at	Nutzeffekt Prozent η	ξ	$x_\infty = at\,\xi$	Prozent aktives Chlor berechnet aus Mittelwert x_∞ (2,06)
10	73	0,381	0,447	85,3	3,0630	1,37	0,402
20	72,7	0,713	0,892	80,0	2,1541	1,92	0,722
30	72,2	0,983	1,34	73,3	1,5220	2,04	0,99
40	72	1,189	1,77	67,2	1,1690	2,07	1,188
50	71,7	1,382	2,20	62,8	0,9846	2,16	1,35
60	71,6	1,541	2,64	58,5	0,8415	2,22	1,49
70	71,6	1,641	3,08	53,3	0,7019	2,16	1,60
80	71,0	1,710	3,48	49,2	0,6107	2,13	1,68
90	70,8	1,766	3,91	45,3	0,5360	2,10	1,75
100	70,0	1,804	4,29	42,0	0,4796	2,06	1,804
110	70,5	1,831	4,75	38,5	0,4256	2,02	1,85
120	70,4	1,850	5,18	35,7	0,3859	2,00	1,89
140	70,4	1,886	6,03	31,3	0,3287	1,98	1,94
160	70,3	1,904	6,90	27,6	0,2846	1,97	1,985
180	70,4	1,908	7,77	24,5	0,2496	1,94	2,01
						Mittel[1]) 2,06	

Elektrolyse selbst während des Versuches eine für die Gültigkeit der Formeln eigentlich unstatthafte Variation erleidet, so wird man die Übereinstimmung, wie sie in den Tabellen V bis VII durch die Konstanz von x_∞ zum Ausdrucke kommt, sehr befriedigend finden, abgesehen natürlich von den ersten Minuten der Elektrolyse, wo sich ja schon infolge der durch die Überführung bedingten Konzentrationsverschiebungen konstante Verhältnisse erst auszubilden und einzustellen haben, die Gültigkeit der Theorie also hier nicht zu erwarten ist. Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man aus dem Mittelwerte für x_∞, also dem bei genügend lang fortgesetzter Elektrolyse erreichbaren Maximalgehalt an aktivem Chlor, die den verschiedenen Zeiten entsprechenden Chlorkonzentrationen berechnet, wie dies in Kolumne 8 der Tabellen VI und VII geschehen ist.

Rückschließend scheint mir die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ein sehr exakter Beweis dafür zu sein,

1) Mit Ausschluß der ersten Zahl.

daß sowohl Chloratbildung als Sauerstoffentwicklung in der Tat über Hypochlorit erfolgt. Für alkalische Lösungen, wo infolge der Entladung der $\overline{OH}$-Ionen letzterer Umstand nicht mehr zutrifft, verlieren die Formeln selbstverständlich jede Gültigkeit; für neutrale jedoch, für welche, wie wir sehen, ihre Anwendbarkeit außer Frage steht, beweisen sie bezüglich der Chloratbildung nicht nur, daß dieselbe indirekt, sondern auch, daß sie nicht sekundär, also nicht über HClO erfolgt, ein Schluß, zu dem wir mit Müller gleichfalls schon oben gelangt sind, und zu dem wir nun auch auf anderem, analytischem Wege durch die Gestalt der Chlor-Zeitkurve geführt werden. Denn nach Maßgabe, als die unterchlorige Säure die Vermittlerrolle spielt, könnte die in der Zeiteinheit entstehende Chloratmenge keinesfalls der ersten Potenz der $\overline{ClO}$-Konzentration, müßte vielmehr angenähert ihrer dritten Potenz[1]) proportional sein, könnte sich also unserer Gleichung nicht einfügen. Ganz ausschließen läßt sich diese Reaktion allerdings nicht, da ja schon durch die Kohlensäure der Luft unterchlorige Säure aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt wird, die dann ihrerseits Hypochlorit in Chlorat umwandelt. Hierauf dürfte wohl auch der nicht sehr beträchtliche, aber immerhin deutliche Gang von x_∞ zurückzuführen sein, der gegen Ende der Elektrolyse bei allen Versuchen zu beobachten ist, indem der Elektrolyt, je länger er mit Luft in Berührung steht, desto mehr CO_2 aus ihr zu absorbieren Gelegenheit hat; in der Tat fand Nußbaum auf einem der Foerster-Jorreschen Methode zur Bestimmung von unterchloriger Säure ähnlichen Wege, daß bei fortgesetzter Elektrolyse — auch bei Ausschluß aller kohlenstoffhaltiger Substanzen — wohl kleine, aber wachsende Mengen Kohlensäure in die Bleichlösung hineingelangen; die Richtung dieses Einflusses fällt mit der beobachteten zusammen. Dazu kommt noch, daß die Versuche VI und VII mit Kohleelektroden (allerdings bester Qualität) ausgeführt wurden, die jedenfalls einen, wenn auch geringfügigen Angriff durch den entweichenden Sauerstoff erlitten, und so gleichfalls zur Entstehung von CO_2 Anlaß gaben.

Eine ähnliche Wirkung wie Kohlensäure übt, wie wir bereits wissen, die Hydrolyse des Hypochlorits aus. Da sowohl diese als auch die Geschwindigkeit der Chloratumwandlung mit der Temperatur stark ansteigt, so werden stimmende Resultate leichter in der

---

1) $\frac{d[\overline{ClO_3}]}{dt} = -\frac{d[\overline{ClO}]}{dt}$ = prop. $[HClO]^2 [\overline{ClO}]$ (vergl. S. 48)
= prop. (entladene $\overline{ClO})^2 [\overline{ClO}]$
= prop. $[\overline{ClO}]^3$.

Kälte zu erhalten sein als in der Wärme, wo diese durch die genannte freiwillige Umsetzung zum Teile verdeckt sind.

Wegen ihres typischen Verlaufes sei die der Tabelle VI entsprechende Chlor-Zeitkurve hier wiedergegeben (Fig 6, Kurve I). Auf der Abszisse ist die von Beginn der Elektrolyse verstrichene Zeit in Minuten, auf der Ordinate die Prozente aktiven Chlors aufgetragen.

Aus dieser Darstellung gewinnen wir gleichzeitig eine für die oben benutzten Größen anschauliche Deutung. $a = \operatorname{tg} \alpha$, gleich der trigonometrischen Tangente des Winkels, den die Kurve in ihrem Anfangspunkt mit der Abszissenachse bildet. Die Tangente selbst gibt den theoretischen Verlauf der „Chlor"konzentration bei 100prozentigem Nutzeffekt, wenn also keine „Gegenreaktionen" stattfänden; dieser theoretische Chlorgehalt wächst bei ungeänderter Stromstärke selbstverständlich proportional der Zeit. x_∞ ist die Ordinate jener zur Abszissenachse parallelen Grade, der sich die Chlorkurve asymptotisch nähert; k ist, wie leicht ersichtlich, der reziproke Wert jener Zeit, während welcher die Elektrolyse im Gange sein müßte, um — bei Ausschluß aller Gegenreaktionen — jene Menge aktiven Chlors zu erzeugen, welche eben infolge dieser Störungen erst nach — theoretisch — unendlich langer Zeit erhalten werden könnte.

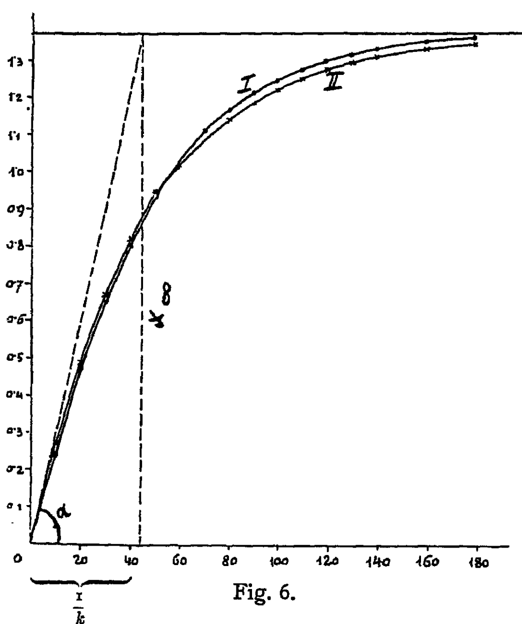


Fig. 6.

Die durch Kreuze bezeichneten Punkte sind die nach obigem aus dem Mittelwerte x_∞ berechneten Werte. Man sieht, daß die durch sie gelegte Kurve II mit der experimentell gefundenen (I) nahe übereinstimmt. Wie sehr sich auch die aus dem Maximalwerte x_∞ (1,42) ermittelte Kurve (III), die also den durch keine unkontrollierbaren Nebenumstände beeinflußten, reinen Elektrolysenverlauf darstellt, der beobachteten Kurve (I) anschmiegt, ist

aus Fig. 7 ersichtlich, die in anschaulicher Weise den Vergleich zwischen den Kolumnen 3 und 9, Tabelle VI erleichtert.

Durch die Tatsache, daß die Chlorkonzentration einem Maximalgehalt zustrebt, der sich auch durch Fortsetzung der Elektrolyse nicht überschreiten läßt, ist der Salzausnützung bei Herstellung elektrolytischer Bleichlaugen eine niedrige Grenze gesetzt. Da man schon mit Rücksicht auf den Spannungs-, also Kraftverbrauch nicht mit zu verdünnten Salzlösungen arbeiten darf,[1]) so ist es klar, daß ein Teil, im allgemeinen sogar der Hauptanteil des gelösten Kochsalzes nur die Rolle von Leitsalz spielt, also bloß die Funktion hat, den elektrolytischen Widerstand zu verringern, auch sonst wohl, wie wir später sehen werden, den Chlornutzeffekt zu erhöhen, ohne aber selbst an der chemischen Reaktion teilzunehmen. Dies wird noch einleuchtender, wenn wir die Salzkonzentration rechnen, welche, theoretisch in Hypochlorit umgewandelt, eine (Kochsalz freie) Bleichlauge von $x_\infty\,\%$ aktivem Chlor geben würde; es genügte hierzu, den stöchiometrischen Verhältnissen gemäß, eine Lösung von $x_\infty \cdot \frac{58,4}{2 \cdot 35,4} = 0,82 \cdot x_\infty\,\%$ Kochsalz. Der Wert von x_∞ ist von k, und letzterer wieder, wie wir bereits wissen, von der speziellen Einrichtung und den Bedingungen der Elektrolyse abhängig, zu denen ja auch die Chloridkonzentration der Ausgangslösung gehört; nichtsdestoweniger werden wir der Wirklichkeit nahe kommen, wenn wir annehmen, daß zu mindest der ökonomische Grenzwert sich selbst bei den besten Vorkehrungen zwischen rund 3 bis 4 % d. i. zwischen 3 bis 4 kg aktiven Chlors in 100 l bewegt, häufig aber noch weit niedriger ist. Der hierzu theoretisch erforderliche Salzgehalt würde nach obigem $3 \cdot 0,82 = 2,46$ bis $4 \cdot 0,82 = 3,28$ kg NaCl in 100 l betragen, während

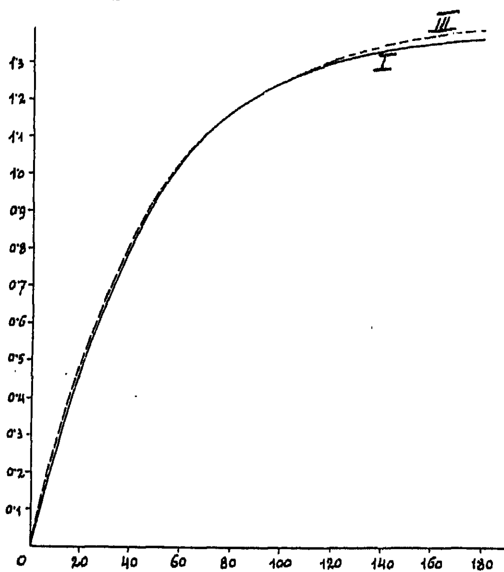


Fig. 7.

1) Vergl. S. 25.

die in der Technik übliche und aus genannten Gründen auch nötige Salzkonzentration etwa zwischen 5 und 20 kg pro Hektoliter liegt. Nimmt man günstigen Falles den technisch schon sehr niedrigen Salzverbrauch von 4 kg NaCl pro Kilogramm aktiven Chlors an, so gibt dies einen Salznutzeffekt von nur $\frac{0{,}82}{4}$ = (rund) 20%. Wir sehen, daß, solange wir nicht Mittel und Wege haben, Bleichlauge auf ökonomische Weise zu regenerieren, die trotz aller apparatlicher Vervollkommnungen der letzten Jahre immer noch schlechte Chlorausnützung billiges Chlorid erheischt, so daß Kochsalz von selbst zum einzig ökonomischen Ausgangsmaterial für die elektrische Bleiche wird.

Es ist weiter klar, daß die Elektrolyse nur so lange rationell durchführbar ist, als sie sich auf dem aufsteigenden Ast obiger Kurve bewegt. Die für die Bildung von Hypochlorit günstigsten Bedingungen, unter denen es sich möglichst im Elektrolyten anreichern läßt, sind nun offenbar die für Chlorat, Sauerstoffentwicklung und Reduktion ungünstigsten. Diese werden wir also noch zu erörtern haben, wenn wir ein vollständiges Bild der Theorie der elektrischen Bleiche gewinnen wollen, und hierzu erweist sich zunächst die Kenntnis jener Forderungen als notwendig, die an Bleichlauge überhaupt zu stellen sind, und die in erster Linie in dem Mechanismus der Bleiche, also in jenen Vorgängen begründet sind, durch die die Bleichwirkung an und für sich zustande kommt.

Mechanismus der Bleiche.

Daß diese Bleichwirkung ausschließlich an den Hypochloritgehalt geknüpft ist, so daß dessen Bestimmung ein direktes Maß für die Stärke der Bleichlösung abgibt, wird wohl im allgemeinen als selbstverständlich angenommen, bedarf aber, wie mir scheint, nach mehrfacher Richtung einer ergänzenden Bemerkung. Die Bleichung ist ein Oxydationsprozeß, durch den im Bleichgut enthaltende Farbstoffe ganz oder teilweise verbrannt werden, und als solcher verlangt sie als bleichendes Agens einen Oxydationskörper. In elektrolytischer Bleichlauge liegen im allgemeinen deren zwei vor, das Hypochlorit und das Chlorat. Ersteres ist stärker als letzteres, was schon daraus hervorgeht, daß Hypochlorit sich von selbst in Chlorat verwandelt, beide sind aber stark genug, um fähig zu sein, erforderlichenfalls die Bleichkraft auszuüben. Der technischen Bleiche ist jedoch mit der Fähigkeit allein, die selbstverständlich erste Voraussetzung ist, nicht gedient; sie verlangt, daß diese Fähigkeit in ökonomischer Weise, vor allem also in

möglichst kurzer Zeit zum Ausdruck kommt. Hierin aber differenzieren sich die beiden in Bleichlösungen vorhandenen Oxydationsmittel sehr erheblich: Chlorat oxydiert so ungeheuer langsam und träge, daß diese Oxydation praktisch gar nicht in Betracht kommt, und Chlorat der Bleiche ebensowenig Vorschub leistet wie etwa das überschüssige Kochsalz; Hypochlorit dagegen besorgt die Oxydation außerordentlich viel rascher. Energetisch könnte also Chlorat ebensowohl Bleichmittel sein, als Hypochlorit, kinetisch[1]) ist es bloß das letztere, aber auch dieses nur unter einschränkenden Bedingungen. Denn nehmen wir, wozu wir, wie ich glaube, durchaus berechtigt sind, an, daß der Zerstörung des zu oxydierenden Farbstoffes eine Sauerstoffabspaltung aus dem Oxydationsmittel, gewissermaßen also eine Sauerstoffbeladung der Faser vorangeht, dann können wir die kürzlich von Nernst und Sand[2]) bezüglich der Geschwindigkeit der Reaktion



$$\bar{ClO} \rightarrow \bar{Cl} + \tfrac{1}{2} O_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1a)$$

gezogenen Schlüsse auch auf die Bleichverhältnisse anwenden, und zwar dies um so mehr, als wir hierdurch die Resultate theoretisch bestätigt sehen werden, die schon früher empirisch gefunden wurden. Nernst und Sand beobachteten nämlich, daß das Potential zwischen einer Platinelektrode und einer sie umspülenden $\bar{ClO}$-HClO-Lösung nur dann den theoretisch verlangten Wert zeigt, wenn genügend HClO vorhanden ist, und daß die Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie in dem Maße sich verschlechtert, als die HClO-Konzentration sinkt. Da nun nach Nernsts Theorie[3]) Oxydationsmittel lediglich infolge Beladung der Elektroden mit Sauerstoff

1) In meiner jüngst erschienenen Monographie wies ich darauf hin, daß es theoretisch nicht ausgeschlossen sei, durch geeignete katalytische Zusätze die der Bleichwirkung des Chlorats entgegenstehenden Hemmungen zu beseitigen, daß aber ein derartiger Katalysator bis nun noch nicht gefunden worden sei. Nachträglich wird mir durch einen Artikel der Chemiker-Zeitung (**28** [1904], 739) bekannt, daß ein ähnlicher Effekt in der Technik bereits verwertet wird, nämlich beim Zeugdruck in der sog. Jeanmaireschen Chlorat-Prussiat-Enlevage, einem Oxydationsphänomen, bei welchem dem Natriumchlorat bei Gegenwart von Blutlaugensalz durch scheinbare bloße Kontaktwirkung der Sauerstoff in kurzem Dämpfprozeß unter glatter Reduktion zu Kochsalz entzogen und auf dem Gewebe zur Verbrennung einer großen Zahl von Farbstoffen verwendet wird — ein, wie mir scheint, auch theoretisch sehr interessanter Prozeß, der von neuem die Aufmerksamkeit auf allfällige analoge Kunstgriffe zur besseren Ausnutzung Chlorat haltiger Bleichflüssigkeit lenken mag.

2) l. c.

3) Nernst, Theoretische Chemie. III. Aufl. S. 673.

elektromotorisch wirksam sind, so kommen die genannten Forscher zu der Folgerung, daß in der Kombination unterchlorige Säure-Hypochlorit nur erstere die Beladung besorgt, daß mithin — im Einklange mit anderweitigen experimentellen Erfahrungen — der Zerfall des Hypochloritions im Sinne obiger Gleichung gegenüber dem Zerfalle der unterchlorigen Säure nach dem Schema



$$HClO \rightarrow \overset{+}{H}|\overset{-}{Cl} + \tfrac{1}{2}O_2$$

nur sehr langsam vor sich geht.[1])

Unter den obengenannten Voraussetzungen auf die elektrische Bleiche übertragen, bedeutet dies so viel, daß im Grunde genommen nicht Hypochlorit oder dessen Dissoziationsprodukte, sondern die aus ihm durch Hydrolyse oder Säuerung entstandene unterchlorige Säure der unmittelbare Bleichkörper ist, oder, anders ausgedrückt, daß der Mechanismus der Bleiche mittels unterchlorigsauren Salzes über dessen Säure erfolgt.

Daß unterchlorige Säure die Wirksamkeit von Bleichlauge erhöht, ist schon lange bekannt. Lunge und Landolt[2]) wiesen schon vor zwei Jahrzehnten darauf hin, daß bei gleichem „Chlor"-gehalt Zink- und Tonerdebleichflüssigkeiten rascher als Chlorkalklösung bleichen, da in ersteren infolge der Hydrolyse mehr freie Säure enthalten sei als in letzterer. In der Tat ist es im allgemeinen die Hydrolyse, welche zur ersten Quelle von HClO und so zum Ausgangspunkt für die Bleichung selbst wird. Daraus ergibt sich unmittelbar, daß Hydrolyse und Bleiche durch eine Reihe gleicher Faktoren gefördert oder geschädigt werden, und die Bemerkung von Foerster und Bischoff,[3]) welche in Anlehnung an eine Arbeit P. Schoops[4]) die Tatsache konstatieren und deuten, daß durch Elektrolyse neutraler Chloridlösung hergestellte Bleichflüssigkeiten bleichkräftiger sind als auf chemischem Wege durch Einleiten von Chlor in überschüssiges Alkali erzeugte, bedarf weiter keiner näheren Erklärung.

Die durch die Bleiche nach obiger Reaktion verbrauchte unterchlorige Säure, regeneriert sich selbsttätig, indem die freiwerdende Salzsäure sich mit weiterem Hypochlorit zu unterchloriger Säure umsetzt (vergl. S. 48). Die große Geschwindigkeit dieses Umsatzes ist der

---

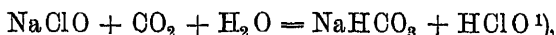
1) Von der Möglichkeit einer katalytischen Beeinflussung des $\overline{ClO}$-Zerfalles durch die $\overset{+}{H}$-Ionen der unterchlorigen Säure wollen wir absehen. Vergl. Nernst und Sand l. c.

2) l. c.; vergl. auch Foerster und Jorre, l. c.

3) Zeitschr. f. Elektrochem. **4** (1897/98), 464.

4) Ib. **2** (1895/96), 210.

Grund, daß die Zwischenreaktion gewissermaßen makroskopisch gar nicht offenbar wird, und es den Anschein hat, als ginge die Bleiche direkt von Hypochlorit aus. Dessen Wirksamkeit erhöht sich selbstverständlich mit der Erhöhung des Gehaltes an $HClO$, wie dies künstlich durch Zusatz einer Säure oder durch Entziehung von Alkali erreicht wird, vorausgesetzt, daß die Säure stark genug ist, um $HClO$ aus seinen Salzen zu verdrängen. Hierzu eignet sich, wie wir wissen, bereits Kohlensäure, deren erste Affinität mit einer Konstante von $3 \cdot 10^{-7}$ der unterchlorigen Säure ($K_8 = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$) an Stärke überlegen ist, und die, zum Beispiel durch Absorption aus der Luft (siehe S. 71) in die Bleichlauge gelangend, daselbst unterchlorige Säure freimacht:



$$NaClO + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + HClO\,^{1)},$$

und hierdurch die Bleichung beschleunigt. Außerdem wird jedenfalls CO_2 innerhalb der Lauge durch den Bleichprozeß selbst infolge Verbrennung der kohlenstoffhaltigen organischen Substanzen erzeugt, während durch unvollständige Oxydation sicherlich auch organische Säuren unbestimmter Zusammensetzung gebildet werden, und so ist anzunehmen, daß, zumindest solange noch das aktive Chlor wenig verbraucht ist, also zu Beginn der Bleiche, die Bleichlauge während des Bleichvorganges an Wirksamkeit gewinnt, sich also in ihrem kinetischen Verhalten gleichsam automatisch verbessert. Beobachtungen hierüber sind mir nun allerdings nicht bekannt, wie denn überhaupt die Theorie des Bleichens noch in vieler Beziehung recht im Argen liegt; doch scheint mir, daß, losgelöst von allen Nebenvorgängen, die Bleiche in ihrem ersten Stadium, wenn auch nicht im strengen Sinne, so doch in ihrem Effekte eine Art Autokatalyse darstellen müßte.

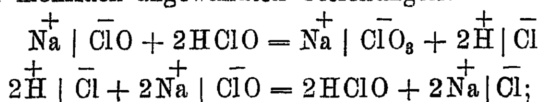
Dieser bleichfördernden Funktion der unterchlorigen Säure ist allerdings alsbald dadurch eine Grenze gesetzt, daß der nämliche Zwischenkörper ja auch die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat befördert. So sind denn die wirksamsten Bleichlaugen gleichzeitig auch die unbeständigsten, und je nach fallweisem Zweck und Bedarf hat man dieser Doppelnatur der unterchlorigen Säure, sei es durch die Art der Ausführung der Elektrolyse, sei es durch die Art der weiteren Nachbehandlung, Rechnung zu tragen.

---

1) Das Gleichgewicht dieser Reaktion führt zu der Beziehung:

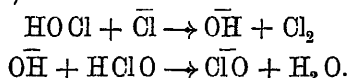
$$\frac{[H\overline{CO_3}]\,[HClO]}{[Cl\overline{O}]\,[H_2CO_3]} = 8{,}2, \text{ bezw. } \frac{[\overset{+}{H}]\,[\overline{\overline{CO_3}}]\,[HClO]}{[Cl\overline{O}]\,[H_2CO_3]} = 8{,}2 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-11} = 1{,}06 \cdot 10^{-10}.$$

Eine vergleichende Untersuchung betreffs der eben geschilderten Verhältnisse rührt von Sieverts[1]) her, der den angezeigten Parallelismus zwischen Bleichdauer und Gehalt an HClO einerseits und zwischen diesem und der Unbeständigkeit von Bleichlauge andererseits vollauf bestätigen konnte. Auch das „Zurückgehen" der Lauge beim Lagern folgt ganz den zuerst von Foerster gefundenen Regelmäßigkeiten. Der Rückgang an aktivem Chlor vollzieht sich nach zwei getrennten Stadien. Zunächst — prinzipiell — ohne Verlust an Gesamtsauerstoff,[2]) bloß durch Übergang des wirksamen Hypochloritsauerstoffes in unwirksamen Chloratsauerstoff nach den nun schon mehrfach angewandten Gleichungen:



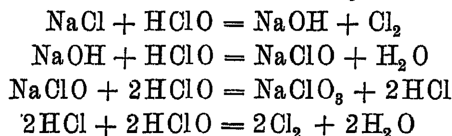
$$\overset{+}{Na} \mid \overset{-}{ClO} + 2HClO = \overset{+}{Na} \mid \overset{-}{ClO_3} + 2\overset{+}{H} \mid \overset{-}{Cl}$$
$$2\overset{+}{H} \mid \overset{-}{Cl} + 2\overset{+}{Na} \mid \overset{-}{ClO} = 2HClO + 2\overset{+}{Na} \mid \overset{-}{Cl};$$

ist alles Hypochlorit auf diese Weise verbraucht, so gewinnt eine andere Reaktion an Bedeutung, die nach Maßgabe, als Hypochlorit verschwindet, langsam zunimmt, und wenn relativ viel unterchlorige Säure neben viel Chlorid und wenig Hypochlorit zugegen ist, einen merklichen Umfang erreicht; es ist dies die unter den angenommenen Verhältnissen infolge der Massenwirkung in entgegengesetzter Richtung verlaufende Reaktion 6a der Einwirkung von Chlor auf $\overset{-}{OH}$-Ionen, die also dann im Sinne der angegebenen Pfeilrichtung wie folgt vor sich geht:[3])



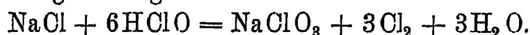
$$HOCl + \overset{-}{Cl} \rightarrow \overset{-}{OH} + Cl_2$$
$$\overset{-}{OH} + HClO \rightarrow \overset{-}{ClO} + H_2O.$$

Dieses so entstehende $\overset{-}{ClO}$-Ion wird durch Umwandlung in $\overset{-}{ClO_3}$-Ion der Reaktionssphäre alsbald entzogen, und so Raum geschaffen für neuerliche stufenweise Bildung von Chlorgas, $\overset{-}{OH}$-Ion, Hypochlorit und weiterhin von Chlorat. In seiner Gänze stellt sich dieser Umsatz dar als Einwirkung von HClO auf vorhandenes Chlorid unter Bildung von Chlor und Chlorat nach folgenden Teilgleichungen:



$$NaCl + HClO = NaOH + Cl_2$$
$$NaOH + HClO = NaClO + H_2O$$
$$NaClO + 2HClO = NaClO_3 + 2HCl$$
$$2HCl + 2HClO = 2Cl_2 + 2H_2O$$

oder nach der Bruttogleichung:



$$NaCl + 6HClO = NaClO_3 + 3Cl_2 + 3H_2O.$$

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 6 (1899/1900), 374.

2) Vergl. indessen S. 104.

3) Foerster und Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 921.

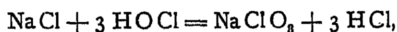
In diesem zweiten Stadium des Chlorrückganges tritt also unter Verlust an „Hypochloritsauerstoff“ gleichzeitig ein Verlust an Azidität auf, ein Verlust an „Gesamtsauerstoff“ aber nur insofern, als das entbundene Chlorgas nicht gelöst bleibt, sondern entweicht.[1])

Da der HClO-Gehalt in der Bleichlauge, besonders bei Verwendung von Kohlenanoden, aus schon früher genannten und auch aus noch später zu erörternden Gründen mit fortgesetzter Elektrolyse etwas anwächst, so nimmt auch die Unbeständigkeit der Bleichlauge — ceteris paribis — mit der Dauer der Stromeinwirkung zu. Dazu kommt noch, daß hierbei nicht nur eine Konzentrationsvermehrung des oxydierenden, sondern auch, unabhängig von der speziellen Durchführungsart, eine Vermehrung des zu oxydierenden Stoffes ($\overline{ClO}$) eintritt. So resultieren Verhältnisse, wie sie in nachstehendem Kurvenbild 8 S. 80, das einem der im Laboratorium der Siemens & Halske A.-G. von Nußbaum ausgeführten Versuchen entnommen ist, graphisch wiedergegeben sind. Kurve *A* gibt den bekannten Verlauf der Elektrolyse einer Kochsalzlösung (spez. Gew. 1,106; [16 $^0/_0$ NaCl]; Stromdichte 14 Amp/dm^2; Elektroden aus Achesonkohlen) als Funktion des aktiven Chlors in seiner Abhängigkeit von der Versuchsdauer wieder; die auf gleicher Ordinate liegenden Punkte beziehen sich auf den Chlorgehalt nach 1, 2, 4, 6, 7, 9 Tagen (Linienzug 1, 2, 4, 6, 7, 9) von zu gleicher Zeit dem Elektrolyten entnommenen Proben.

Wir haben bisher den Mechanismus der Bleiche nur vom Standpunkt des Anions der Hypochloritsalze untersucht, und es erübrigt daher noch kurz die Rolle zu erwähnen, die das betreffende Kation hierbei spielt. Wir kommen so auf den technisch hochwichtigen Unterschied zwischen chemischer und elektrischer Bleiche,

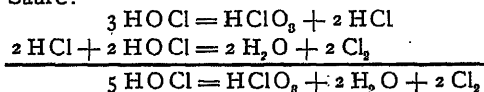
---

1) Sieverts nimmt gemäß der ursprünglichen Ansicht Foersters eine direkte Oxydation von Chlorid zu Chlorat an:



$$NaCl + 3\,HOCl = NaClO_3 + 3\,HCl,$$

die dann weiterhin nach der Reaktion $3\,HCl + 3\,HOCl = 3\,H_2O + 3\,Cl_2$ zur Chlorentbindung führt; dies wäre eine sekundäre, direkte Chloratbildung, die jedoch in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen ist. (Vergl. Foerster und Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. **9** [1902], 173; ferner speziell in bezug auf die schrittweise Lösung der Frage von der Einwirkung unterchloriger Säure auf Chlorid, v. Tiesenholt, Journ. f. prakt. Chem. **63** [1901], 30 u. **65** [1902] 125.) — Ob nicht auch in geringem Betrage Selbstoxydation der unterchlorigen Säure:



$$\begin{array}{r} 3\,HOCl = HClO_3 + 2\,HCl \\ 2\,HCl + 2\,HOCl = 2\,H_2O + 2\,Cl_2 \\ \hline 5\,HOCl = HClO_3 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2 \end{array}$$

als Nebenvorgang eine Rolle spielt, mag dahingestellt bleiben.

der sich bekanntlich dadurch dokumentiert, daß mit elektrolytisch hergestellter Bleichlauge erhebliche Chlorersparnis zu erzielen ist, gegenüber von Chlorkalklösungen gleichen Gehalts an aktivem Chlor. Um einen exakten Vergleich zu ermöglichen, müssen beiderseits übereinstimmende Verhältnisse herrschen, als welche wir praktische Neutralität voraussetzen wollen. Dann wird es selbstredend keinen Unterschied machen, ob wir das $\overset{+}{\mathrm{Na}}$-Ion der Bleichlauge etwa durch $\overset{+}{\mathrm{K}}$-Ion ersetzen — falls nicht etwa bei Anhäufung von Chlorat das schwerlösliche $KClO_3$ ausfällt —, und es wird eine aus Kochsalz hergestellte Bleichflüssigkeit unter gleichen Bedingungen genau so bleichkräftig sein, wie eine aus Chlorkalium hergestellte. Wohl aber wird sich eine Differenzierung ergeben, wenn bei Herstellung oder — worauf es hier in erster Linie ankommt — bei Benützung der Bleichlauge die spezifische Natur des Kations in Wirksamkeit tritt. Dies trifft nun beim $\overset{++}{\mathrm{Ca}}$-Ion zu, und da die „chemische“ Bleiche mit Chlorkalk, also im großen und ganzen mit Calciumhypochlorit, die „elektrische“ Bleiche hingegen mit Natriumhypochlorit bleicht, so ist es der spezifische Unterschied der beiderseitigen Kationen, nicht aber einerseits der Ausschluß, andererseits die Verwendung von Elektrizität, die den Unterschied zwischen der, wie man sich wohl fälschlich und irreführend ausdrückt, „chemischer“ und „elektrischer“ Bleiche bedingt. Denn bleichen wir mit Chlorkalklösung, so wird nach den Auseinandersetzungen auf S. 77 die sukzessiv entstehende, primär bleichende unterchlorige Säure von $CaCO_3$-Bildung, bezw. von der Bildung der Kalksalze eventuell auftretender organischer Säuren begleitet sein, z. B.:

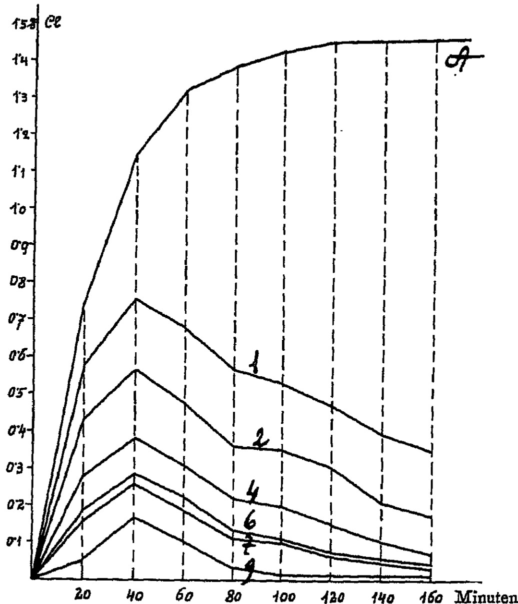


Fig. 8.



$$Ca(OCl)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2HClO,$$

die im Gegensatze zu den entsprechenden Natriumverbindungen schwer löslich sind; sie werden daher ausfallen und sich auf der zu bleichenden Faser niederschlagen. Die Folge hiervon wird eine Inkrustation des Gewebes sein, die die weitere erfolgreiche Bleichung beeinträchtigt, indem sie teils ein gleichmäßiges Vordringen der unterchlorigen Säure verhindert, teils die fallweise frei liegenden Stellen einem allzu starken, unbeabsichtigten Angriffe seitens der unterchlorigen Säure[1]) aussetzt und so leicht ein Verbrennen des Garnes oder des Stückgutes verursacht. Der Wegfall dieser Kalk- oder richtiger Kalksalz-Ausscheidung beim Bleichen mit elektrolytisch hergestellter, also Natriumhypochloritlauge ist auch die Ursache, daß bei der elektrischen Bleiche die Ware einen viel weicheren Griff aufweist, und auch bei der der Bleiche folgenden Säuerung aus naheliegenden Gründen eine erhebliche Ersparnis zu verzeichnen ist.

Es werden daher von diesem Standpunkte aus jene Bleichflüssigkeiten den Vorzug genießen, welche bei den Veränderungen, welche sie gelegentlich ihrer Verwertung erleiden, leicht lösliche Produkte liefern; dies aber ist bei den Lösungen der betreffenden Alkalisalze, also bei der gebräuchlichen elektrischen Bleiche in hohem Maße der Fall. Daß die Gegenwart spezieller Kationen eben infolge des Einflusses, welchen sie auf eventuelle Phasenausbildung durch Erreichung der bezüglichen Löslichkeitsgrenze ausüben, auch noch weiterhin für den Gang der Elektrolyse von Wichtigkeit werden kann, wird im nun folgenden Kapitel zur Erörterung gelangen, in welchem auf Grund der gewonnenen Anschauungen über den Mechanismus der Kochsalzelektrolyse und der Hypochloritbleiche die für möglichst hohen und wirkungsvollen Chlorgehalt günstigsten Bedingungen besprochen werden sollen.

Diese müssen, wie wir nach dem Vorhergehenden unmittelbar sagen können, jedenfalls derart sein, daß sie

Bedingungen für hohen „Chlor“ Nutzeffekt

1. an der Anode die Abscheidung von Chlor, also Entladung von Chlorionen,

---

1) Ihre Konzentration an den Stellen der Bleichung wird unter sonst gleichen Umständen größer sein als in elektrolytischen Bleichlaugen, da — wenn wir beispielsweise die Abscheidung von kohlensaurem Kalk betrachten — gemäß der Gleichgewichtsgleichung auf S. 77 Anm. 1 das Herabdrücken von $[\overline{CO_3}]$ durch Ausfällung als $CaCO_3$ $[HClO]$ vergrößern muß. Die Faser ist daher unter diesen Verhältnissen nicht nur einem ungleichmäßigen, sondern auch einem besonders starken Angriffe preisgegeben.

2. an der Kathode die Abscheidung von Wasserstoff begünstigen, ferner
3. im Innern des Elektrolyten den freiwilligen Zerfall von Hypochlorit beeinträchtigen, und schließlich
4. zwischen Anode und Kathode eine gute und glatte Kommunikation gewährleisten.

Punkt 1 ist, wie man sieht, identisch mit der Erschwerung anodischer Chlorat- und Sauerstoffbildung, welche ja gerade an anderweitige elektrolytische Abscheidung, nämlich an die der $\overline{ClO}$-resp. $\overline{OH}$-Ionen geknüpft ist; die Abscheidung der letzteren liegt mehr oder minder durch unserseitige Regulierung ihrer Konzentration in unserer Hand; nicht so bei den $\overline{ClO}$-Ionen; denn eben diese sind es, um derentwillen ja die Elektrolyse überhaupt im Gange ist, nämlich um dieselben möglichst konzentriert zu erzeugen, jedoch, wie wir jetzt hinzufügen können, unter Bedingungen, die ihr direktes Eingreifen in die anodische Stromarbeit oder, spezieller ausgedrückt, ihre „Entladung" verhindern sollen.

Punkt 2 stellt bezüglich der Teilnahme an den elektrodischen Vorgängen ein der vorhergehenden Forderung ähnliches Postulat für die Kathode auf; hier wie dort wird das Hypochlorit der Stromwirkung am ehesten entzogen sein, wenn es — es ist fast eine Selbstverständlichkeit, die hier zum Ausdrucke kommt — sich an den Stellen dieser Stromwirkung nicht oder relativ spärlich vorfindet. Es läßt sich also Punkt 1 und 2 in das Postulat zusammenfassen, das durch die Elektrolyse und zwar, wie wir sahen, durch Zusammenwirken der Anoden- und Kathodenreaktion erzeugte Hypochlorit tunlichst im Innern des Elektrolyten ansammeln zu lassen, es ferne haltend von der Anode sowohl als von der Kathode. In der Erfüllung dieses Haupterfordernisses liegt die Hauptschwierigkeit, aber auch der Haupterfolg bei der elektrolytischen Herstellung von Bleichlauge.

Diesen für den ökonomischen Gang der Bleichlaugedarstellung unumgänglichen Voraussetzungen haben wir also die Verhältnisse anzupassen, unter denen wir elektrolysieren, und diese Verhältnisse sind ihrerseits wieder gegeben durch die Wahl der Faktoren: Elektrolyt, Stromdichte, Temperatur und Elektroden, deren Einfluß auf den Hypochloritgehalt wir nun im einzelnen festzulegen haben. Dieser ergibt sich unmittelbar aus den bisherigen Darlegungen, die uns ja ein detailliertes Bild über den Verlauf der einzelnen Reaktionen geliefert haben, und die wir nun im Sinne der Erlangung möglichst hoher Ausbeuten an aktivem Chlor verwerten wollen,

ähnlich wie dies von Foerster und Müller[1]) in ausgedehnter Weise geschehen ist. Wir beginnen mit der Diskussion der Bedingungen für möglichst hohen anodischen Nutzeffekt.

a) Anodischer Nutzeffekt

Dieser erfordert, wie wir bereits wissen, tunlichste Beschränkung der $\overline{\text{OH}}$-Ionen, also einen Elektrolyten, der nicht „unnötig“ alkalisch ist; bei der Elektrolyse gewöhnlicher neutraler Kochsalzlösungen ist diese Bedingung von selbst erfüllt. $\overline{\text{OH}}$-Entladung wird nun aber auch stattfinden, wenn die $\overline{\text{Cl}}$-Ionen-Konzentration an der Anode so gering ist, oder so gering wird, daß das hierdurch bedingte Anodenpotential hoch genug ist, um auch aus in neutraler Bleichlauge enthaltenem $\overline{\text{OH}}$-Ion Sauerstoff zu entbinden. Dies kann eintreten entweder bei sehr verdünnten Kochsalzlösungen, in welchem Falle sich also der geringe $\overline{\text{Cl}}$-Gehalt über den ganzen Umfang des Elektrolyten erstreckt, oder unter Verhältnissen, die eine Verarmung von $\overline{\text{Cl}}$-Ionen bloß in der Anodenzone bedingen; dies wird bei Anoden poröser Struktur, die ungenügende Kommunikation mit der Außenlauge bedingen, also z. B. bei Anoden aus poröser Kohle[2]) zutreffen, und dort einen merklich schlechteren Nutzffekt mit sich führen. Einen ähnlichen Einfluß kann auch sehr hohe Stromdichte ausüben; wir werden später darauf noch kurz zu sprechen kommen.

Die in neutraler Bleichlösung von der Hydrolyse des Hypochlorits herstammenden $\overline{\text{OH}}$-Ionen werden durch Temperatursteigerung infolge Zunahme der Hydrolyse (S. 49) vermehrt; auf die elektrolytische Abscheidung, die übrigens nur von der $\overline{\text{OH}}$-Konzentration der anodischen Grenzschicht beeinflußt wird, hat dies wohl wenig Einfluß, da nach der Nernstschen Formel erst sehr beträchtliche Konzentrationsveränderungen eine merkliche Spannungserniedrigung hervorbringen, und der Temperaturkoeffizient der $\overline{\text{OH}}$-Entladung gering ist.

Was nun weiter die nach obigem sehr wesentliche Fernhaltung der $\text{Cl}\overline{\text{O}}$-Ionen betrifft, so schließt dieselbe zwei Momente in sich ein, nämlich:

1. daß diese Ionen ferne von der Anode entstehen, und daß sie

2. ferne von der Anode verbleiben, ihnen also der Weg zur Anode erschwert ist. Hierzu gesellt sich

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. 9 (1903), 195.

2) C. Sprösser, Zeitschr. f. Elektroch. 7 (1900/01), 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083.

3. die Bedingung, daß, soweit die $Cl\overline{O}$-Ionen trotzdem an der Anode entstehen oder dorthin gelangen, die Gelegenheit zu ihrer elektrolytischen *Abscheidung*[1]) eine *ungünstige* ist.

Hieraus ergeben sich fast von selbst die Voraussetzungen hohen anodischen Nutzeffekts.

ad 1. Hypochlorit wird sich — nach S. 39 — nur dann zum größten Teil entfernt von der Anode *bilden*, wenn das primär abgeschiedene Chlor nicht genügend $\overline{O}H$-Ionen vorfindet. Der scheinbar ganz verschiedene Verlauf zwischen neutraler und alkalischer Elektrolyse, den wir ja schon an früherer Stelle (S. 53) gekennzeichnet haben, beruht ja eben auf dieser Verschiedenheit im Bildungsorte, und so ist in alkalischer Lösung durch die reichliche Gegenwart von $Cl\overline{O}$-Ionen in unmittelbarer Nachbarschaft der Anode deren Entladung und die anschließende Chloraterzeugung ganz besonders erleichtert. Es erscheint daher auch aus diesem Grunde die Anwendung alkalischer, zumal stark alkalischer Chloridlösungen für Herstellung von Bleichflüssigkeit als ausgeschlossen.

ad 2. Die in neutraler Lösung ihrer Hauptmasse nach im Innern des Elektrolyten entstehenden $Cl\overline{O}$-Ionen haben, um an die Anode zu gelangen, zwei Wege offen, die *Diffusion* und die *Überführung*. Erstere wird, wenn wir von den wohl nur ganz geringfügigen Änderungen im Diffusionswiderstande absehen, die etwa durch veränderte Zusammensetzung des Elektrolyten bedingt sind, von Stromdichte und Temperatur beeinflußt. Die Wirkung erhöhter *Stromdichte* erklären *Foerster* und *Müller*[2]) dahin, daß das dadurch besonders schnell von der Anode dem Elektrolyten zugeführte Chlor das Andringen von Hypochlorit an die Anode erschwert; es muß sich in größerer Menge in der Lösung anreichern, um so viele seiner Anionen in gegebener Zeit zur Anode zu entsenden, daß ein gewisser kleiner Anteil derselben die Anode wirklich erreichen kann. Es ist also bei hoher Stromdichte durch den lebhaften Chlorgegenstrom das Andringen der $Cl\overline{O}$-Ionen an die Anode hin beeinträchtigt, insbesondere dann, wenn die Apparaten- und Elektrodenanordnung eine derartige ist, daß die Chlorlösung

---

1) Gemäß unserer früheren Festsetzung (S. 59) behalten wir die mit der Chloratgleichung 5 verbundene Annahme einer Abscheidung oder Entladung der $Cl\overline{O}$-Ionen bei, betonen aber ausdrücklich, daß die folgenden Erörterungen durchaus nicht etwa an diesen *speziellen* Mechanismus geknüpft sind, sondern mit jeder primären, indirekten Chloratbildung verträglich sind.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. **9** (1903), 195.

die — horizontale (!) — Anode in ihrer ganzen Ausdehnung und während der ganzen Zeit der Elektrolyse bedeckt hält.

Neben dieser Veränderung des Diffusionskoeffizienten wird die Stromdichte auch dadurch die Hypochloritausbeuten beeinflussen, daß sie — für gleiche Ampèrestunden[1]) — die Zeitdauer der Elektrolyse, also die Diffusionszeit verkürzt, und somit auch die während der Elektrolyse durch die ruhende Schicht[2]) an die Anode gelangende und dort zum allergrößten Teile der Entladung anheimfallende, bezw. zur Chloratbildung herangezogene Hypochloritmenge verringert. Könnte man den Umstand außer acht lassen, daß um das, was anodisch an Hypochlorit entsteht, der Elektrolyt reicher, und um das, was anodisch zerstört wird, der Elektrolyt ärmer an aktivem Chlor wird, würde man also beispielsweise das Lösungsvolum so groß wählen, daß während der betreffenden Zeitdauer der Elektrolyse alle Änderungen im Gehalte an aktivem Chlor vernachlässigt werden können, so wäre der Diffusionsbetrag während dieser Zeit einfach verkehrt proportional der Stromdichte. In Wirklichkeit ist diese Beziehung komplizierter, führt aber gleichfalls dahin, daß die bei höherer Stromdichte durch Verminderung der Zeit bewirkte Einschränkung des Diffusionsausmaßes, für sich betrachtet, eine Erhöhung des Chlorgehaltes, somit eine Steigerung des Nutzeffektes herbeiführt.[3])

---

1) Bei einem Vergleich der verschiedenen Einflüsse sollte immer beigefügt werden, auf welche Grundlage sich dieser Vergleich stützt, ob auf gleiche Elektrolysendauer oder auf gleiche Menge durchgeschickter Elektrizität.

2) Siehe S. 33. — Die Dicke der an den Elektroden adhärierenden Flüssigkeitsschicht, die den Diffusionsweg bestimmt, soll als konstant vorausgesetzt werden, was durch geeignete gute Vermischung des Elektrolyten, die alle zufälligen Störungen und Strömungen überlagert und die Dicke der ruhenden Zone auf das unvermeidliche Minimum beschränkt, erzielt werden kann.

3) Die Differentialgleichung zwischen Chlorgehalt x und Zeit t unter alleiniger Berücksichtigung des Chlorrückganges infolge des durch Diffusion an die Anode gelangenden und dort zerstörten Hypochlorits lautet:

$$dx = k_1 J dt - k_2 x dt,$$

welche zwischen o und t integriert

$$\frac{1}{k_2} \ln \frac{k_1 J}{k_1 J - k_2 x} = t$$

ergibt. Vergleicht man auf Grund dieser Beziehung den Wert x für die Zeit t und die Stromstärke J mit x' für die Zeit $\frac{t}{2}$ und die Stromstärke $2J$, so erhält man $x = x' - \frac{x'^2}{k_0 J}$, also in der Tat x' größer als x.

Der Einfluß der Temperatur auf diesen Vorgang ist der, daß die Diffusion in der Wärme begünstigt, also, was ja wünschenswert ist, in der Kälte einigermaßen gehemmt wird, da ja die Diffusionskoeffizienten ganz allgemein mit steigender Temperatur zunehmen.

Was den zweiten Faktor, die Überführung, betrifft, so wird die Stromleitung gegen die Anode hin hauptsächlich von den Anionen $\overline{Cl}$, $\overline{ClO}$ und, so weit dieselben vorhanden sind, $\overline{ClO_3}$ übernommen, und zwar — unter der allerdings nicht zutreffenden Voraussetzung, daß die Beweglichkeiten dieser Ionen gleich groß sind — im Verhältnisse ihrer Konzentrationen. Es werden also relativ um so weniger $\overline{ClO}$-Ionen vom Strom an die positive Elektrode überführt, je mehr $\overline{Cl}$-Ionen im Verhältnisse zu den $\overline{ClO}$-Ionen vorhanden sind, je konzentrierter an Salz also die Ausgangslösung ist. Bei tieferer Temperatur wird die eben angenommene vereinfachende Voraussetzung der Gleichheit der Beweglichkeiten von $\overline{Cl}$- und $\overline{ClO}$-Ion weniger erfüllt sein, als bei höherer, weil bekanntlich der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeiten um so kleiner ist, je größer diese sind. Da nun dem $\overline{Cl}$-Ion als dem einfacher zusammengesetzten sehr wahrscheinlich eine größere Beweglichkeit zukommt, als dem komplexen $\overline{ClO}$-Ion,[1]) und das Verhältnis der Überführung in exakterer Form gleich ist dem Quotienten der Produkte Konzentration mal Beweglichkeit, so bedeutet dies in der Kälte einen kleinen Vorteil für die Überführung der Chlorionen gegenüber den Hypochloritionen.

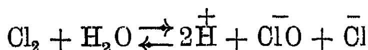
ad 3. Außer infolge dieser Wanderung finden sich stets $\overline{ClO}$-Ionen an der Anode infolge ihrer auch in neutraler Lösung nie zu umgehenden, teilweise direkt anodischen Bildung (S. 35). Die Abscheidung der dort befindlichen Hypochloritionen wird erschwert einerseits durch Herabdrückung auf ein möglichst beschränktes Maß, andererseits durch Verminderung des Anodenpotentials Soweit sie aus anderen Zonen in die Elektrodengegend gelangen, wird ihre Zahl durch die oben geschilderten Verhältnisse reguliert. Die der unmittelbar anodischen Bildung entstammende Hypochloritmenge ist, sofern Chlor — zu Beginn der Elektrolyse — in nächster Nähe der Elektrode auf reine neutrale NaCl-Lösung einwirkend angenommen wird (S. 35), unabhängig von der Chloridkonzentration,

---

1) Die Beweglichkeit des $\overline{Cl}$-Ions (bei unendlicher Verdünnung; 18°) ist 65,9, des $\overline{ClO_3}$-Ions 56,2, die des $\overline{ClO}$-Ions ist mir nicht bekannt, dürfte aber wohl dazwischen liegen.

da hierdurch wohl die Hydrolyse des Chlors, nicht aber das für $[\overline{\mathrm{ClO}}]$ ausschlaggebende Verhältnis $\frac{[\mathrm{HClO}]}{[\overset{+}{\mathrm{H}}]}$ (= 1) verändert wird. Dringen aber $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen bis an die Anode vor, so wird jedenfalls ein Chlorideinfluß vorhanden sein, der sich jedoch, soweit ich sehe, nicht von vornherein feststellen läßt, da die $[\overline{\mathrm{Cl}}]$-Zunahme bloß die Abnahme des Produktes $[\overset{+}{\mathrm{H}}]\cdot[\mathrm{HClO}]$ bedingt, und je nachdem, entsprechend den Versuchsmodalitäten, $[\mathrm{HClO}]$ oder $[\overset{+}{\mathrm{H}}]$, resp. $[\overline{\mathrm{OH}}]$ als konstant gelten kann, eine Vergrößerung oder Verkleinerung der anodischen $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionenkonzentration erfolgt.[1]) Jedenfalls wird der Einfluß des Salzgehaltes auf den Chlornutzeffekt nach dieser Richtung hin kein sehr maßgebender sein.

Ähnlich verhält es sich mit der Wirkung der Temperatur auf diesen Betrag der $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen. Dieselbe erstreckt sich dahin, daß sich die Hydrolyse des Chlors, die wir hier zweckmäßig in der Form



$$\mathrm{Cl_2} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows 2\overset{+}{\mathrm{H}} + \overline{\mathrm{ClO}} + \overline{\mathrm{Cl}}$$

schreiben, sich in der Wärme von links nach rechts, also im Sinne zunehmender $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen verschiebt. Dies folgt nach thermodynamischen Prinzipien aus der Tatsache, daß die genannte Reaktion im gedachten Sinne mit Wärmeabsorption[2]) verbunden ist. Alles in allem erkennen wir, daß wir es durch die Versuchsbedingungen weit mehr in der Hand haben, den Betrag der zu der Anode hinwandernden, als der unmittelbar an der Anode gebildeten $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen zu regulieren, wie denn ja auch quantitativ die Zahl der ersteren gegenüber den letzteren in neutraler Chloridlösung weitaus überwiegend ist.

---

1) Da zu Anfang der Elektrolyse in der Regel etwas Chlor entweicht (S. 62), so wird der hierdurch erzeugte Alkalititer schließlich annähernde Konstanz der $\overline{\mathrm{OH}}$-Ionen herbeiführen und steigenden Salzgehalt in der Richtung verminderten anodischen $\overline{\mathrm{ClO}}$-Auftretens geltend machen.

2) Bei der Hydrolyse gelösten Chlors werden bei Zimmertemperatur rund 7000 cal. gebunden (Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chem. **29** [1899], 613), bei der Dissoziation der unterchlorigen Säure rund 3700 cal. (Abel, l. c.), so daß im ganzen die Wärmeabsorption obiger Reaktion ca. 10700 cal. beträgt. — Auf andere Art diskutieren Foerster und Müller den Temperatureinfluß, indem sie diesen lediglich auf die Zunahme der Hydrolyse des Wassers schieben, ihn also der Vergrößerung der $\overline{\mathrm{OH}}$-Ionenkonzentration durch Erwärmung zuschreiben. Mir erscheint jedoch eine derartige — einseitige — Deutung nicht einwandsfrei.

Aber nicht nur die Konzentration, auch das Potential ist für den betreffenden Elektrodenvorgang bestimmend. Die theoretisch zwar sehr erwünschte Festlegung der Anodenspannung auf einen Punkt, wo wohl $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen entstehen könnten, dieselben sich aber noch nicht unter anodischer Chloratbildung entladen ließen, ist praktisch untunlich, da (nach S. 20) der letztere Vorgang noch vor der Chlorentladung eintritt, diese aber hinwiederum (nach S. 30) für flotte und ökonomische Hypochloritbildung Voraussetzung ist. Wohl aber wird zwischen $\overline{\mathrm{ClO}}$-Konzentration und Potential eine derartige Wechselwirkung herrschen, daß je niedriger letzteres ist, desto größer erstere sein muß, um in gleichem Ausmaße an der Stromarbeit zu partizipieren. In dieser Hinsicht ist also niedriges Anodenpotential günstig. Soweit aber hiermit gleichzeitig niedrige Stromdichte verknüpft ist, überwiegt der ungünstige Einfluß der letzteren (S. 84), so daß es sich im allgemeinen als zweckmäßig erweist, mit dem Vorteil des einen Faktors (hohe Stromdichte) den Nachteil des anderen mit in den Kauf zu nehmen. Dieser wird ja wohl überhaupt wenig ins Gewicht fallen, da ja aus den angeführten Gründen an der positiven Elektrode stets ein Potential herrscht, das hoch genug ist, um selbst $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen sehr geringer Konzentration zu entladen, beziehungsweise unter Chloratbildung zu zerstören. Es erstreckt sich also offenbar die Wirksamkeit der Stromdichte nicht so sehr auf die Elektrode selbst, als auf die Vorgänge, die sich auf dem Wege zur Elektrode hin abspielen, und daß so der Einfluß der anodischen Stromdichte erfahrungsgemäß im allgemeinen nicht sehr beträchtlich ist, liegt, glaube ich, auch daran, daß von den beiden Wanderungsmöglichkeiten der $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen gegen die Anode die Stromdichte nur die eine tangiert, nämlich die Diffusion, während der zweite Weg, auf welchem die $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen an die Anode gelangen können, die Überführung, von der Stromdichte nicht weiter berührt wird. Von der Summe der aus dem Innern des Elektrolyten an die Anode beförderten $\overline{\mathrm{ClO}}$-Ionen ist also nur der eine Summand von der Stromdichte abhängig, und dies bedingt, zusammengehalten mit dem oben erörterten Potentialeinflusse, daß die Bedeutung der anodischen Stromdichte nur bei großen Variationen auffällig wird, dann aber stets in dem Sinne, daß mit erhöhter Dichte erhöhter Nutzeffekt an aktivem Chlor Hand in Hand geht. Dazu kommt allerdings noch, daß bei hoher Stromdichte die Umgebung der Anode an Chlorionen leicht verarmen kann, wodurch dauernd oder zeitweilig Verhältnisse eintreten können,

ähnlich denen, wie wir sie S. 83 beschrieben haben, und welche vermehrte Sauerstoffentwicklung zur Folge haben können.

Im allgemeinen wird sich jedoch die beabsichtigte Wirksamkeit gesteigerter anodischer Stromdichte dahin äußern, daß gleichzeitig eine Verminderung der Sauerstoffentbindung Platz greift, was ja bei den nahen Beziehungen zwischen dieser Erscheinung und der $\overline{ClO}$-Entladung selbstverständlich ist, und in dem Zusammenhange: hohe Stromdichte — „geringe Wasserzersetzung" schon von Oettel[1]) in seinen fast über das ganze Gebiet der Chloridelektrolyse sich erstreckenden schönen Untersuchungen erkannt wurde.

b) Kathodischer Nutzeffekt.

Ähnlich wie an der Anodenseite ist auch, nach S. 82, an der Kathodenseite die Hauptaufmerksamkeit darauf zu richten, das aktive Chlor nach Möglichkeit von der Elektrode fern zu halten, doch die Art, wie dies geschehen mag, kann hier prinzipiell eine andere sein. Denn während an der Anode das primär abgeschiedene Gas, Chlor, im Elektrolyten verbleiben und sich in demselben tunlichst verteilen soll, kann und soll (vergl. auch S. 63) an der Kathode der Wasserstoff rasch entfernt werden; und während an der Anode $\overline{ClO}$-Überführung und $\overline{ClO}$-Diffusion in gleicher Richtung wirken, wirkt an der Kathode erstere letzterer entgegen. Beide Umstände bedingen, daß sich an der negativen Elektrode als zweckmäßigste Abwehr der $\overline{ClO}$-Ionen ein Diffusionswiderstand erweisen wird, eine Art Diaphragma oder vielleicht richtiger eine Art dichtes Netzwerk, das den hindiffundierenden $\overline{ClO}$-Ionen den Weg verlegt. Freilich darf dieses Diaphragma nicht nach gewöhnlicher Anordnung in der Mitte der Zelle angebracht, sondern es muß so gelegen sein, daß der „Anodenraum" möglichst groß, der „Kathodenraum" möglichst klein ist, einerseits um dem Chlor so wenig vom Elektrolyten als nur angängig zu entziehen, andererseits um die $\overline{OH}$-Konzentration an der Kathode in kleinem Raume raschest anwachsen zu lassen und so die Überführung hinaus in den „Anodenraum" zu beschleunigen. Die Stromleitung zur Anode hin wird dann in dieser Zone bei der großen Beweglichkeit der $\overline{OH}$-Ionen ganz vorzugsweise an

---

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **1** (1894/95), 354, 474; ebenso alle anderen Forscher mit Ausnahme von Schoop (Zeitschr. f. Elektrochem. **2** [1895/96], 209, 227), welcher größere Ausbeuten an aktivem Chlor bei niedrigerer Stromdichte fand. Eine auf Veranlassung Foersters von Sieverts (Ztschr. f. Elektrochem. **6** [1899/1900], 364) ausgeführte Nachprüfung der Schoopschen Resultate ergab indessen keine Bestätigung derselben, sondern volle Übereinstimmung mit den obigen Forderungen der Theorie.

Hydroxyl geknüpft sein, so daß, hier wieder unterstützt von der Diffusion, dem Chlor jederzeit hinreichende $\overline{OH}$-Ionen zur Verfügung stehen. Extrapoliert auf einen Kathodenraum gleich Null lägen die Verhältnisse selbstverständlich am günstigsten. Dieser ideale Fall läßt sich nun in der Tat mit großer Annäherung erreichen, durch den Kunstgriff, das Diaphragma erst durch eine spezifische kathodische Stromwirkung, also unmittelbar an der Kathode, gleichsam selbsttätig ausbilden zu lassen. Von den verschiedenen Wegen, die nach dieser Richtung zum Ziele führen, seien im folgenden mit Umgehung der Einzelheiten nur die typischen ausführlicher erörtert, da es ja hiernach ein leichtes sein wird, die Wirkungsweise eventueller anderer, den gleichen Zweck verfolgender Maßregeln von Fall zu Fall zu deuten.

Unabhängig voneinander beobachteten P. Imhoff[1]) und E. Müller[2]), daß ein Zusatz von K_2CrO_4 zur Lösung von Halogeniden die Ausbeute bei der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffsalzen erhöht. In Bestätigung der von Imhoff in seiner Patentbeschreibung geäußerten Annahme, daß lösliches Chromat die Eigenschaft besitzt, gewissermaßen auf mechanische Weise eine Abscheidung von Wasserstoff zu bewirken, konnte Müller[3]) nachweisen, daß der wesentliche Einfluß des Chromsalzes sich in der Tat auf die Kathode[4]) erstrecke, und daß die gelegentlich geäußerte Vermutung, es handle sich hier bloß um eine katalytische Beeinflussung der anodischen Oxydation, sich nicht aufrecht erhalten lasse. Von den beiden bestehenden Möglichkeiten, daß etwa das Chromat zu Chrom reduziert würde, und dieses durch Bildung einer Chromlegierung eine Veränderung des Kathodenmetalles herbeiführen würde, oder aber daß die Veränderung der Kathodenbeschaffenheit durch Bildung eines chromhaltigen Überzuges in Form einer Niederschlagsmembran hervorgerufen würde, erwies sich nur die letztere als zutreffend. Chromat erzeugt nämlich bei der Chloridelektrolyse unmittelbar an der Kathode eine Art Diaphragma, bestehend aus schwerlöslichem chromsaurem Chromoxyd, welches

1) D. R. P. Nr. 110505 vom 29. März 1898.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. **5** (1898/99), 469.

3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **26** (1901), 1: Zeitschr. f. Elektrochem. **7** (1901), 398.

4) In der Literatur findet man die Angabe, es sei der Nachweis erbracht worden, daß die Wirksamkeit des Chromats nur eine kathodische sei. Ein solcher Beweis liegt nun aber, soweit mir bekannt, in einwandsfreier Form nicht vor, was speziell im Hinblick auf die S. 93 erörterten Beziehungen bemerkt sei.

dadurch gebildet wird, daß — wir folgen hierbei einer mir recht plausibel erscheinenden Hypothese Müllers — das zunächst durch kathodische Reduktion entstehende Chromoxyd Cr_2O_3 auf der dem Elektrolyten zugewandten Seite durch Hypochlorit zu Chromsäure CrO_3 oxydiert wird und mit letzterer unter Beibehaltung der Lagerungsrichtung zu chromsaurem Chromoxyd $Cr_2(CrO_4)_3$ zusammentritt.

Durch dieses so gebildete Diaphragma wird der Zuzug von $\overline{Cl}O$-Ionen zur Kathode verhindert oder mindestens erschwert, und so die Reduktion sehr bedeutend herabgesetzt. Ein Maß dieser Reduktion ist das Defizit des bei der Elektrolyse entweichenden Wasserstoffs gegenüber dem theoretisch verlangten, etwa durch ein vorgeschaltetes Knallgasvoltameter gemessenen. Nach dieser zuerst von Oettel angewandten gasanalytischen Untersuchungsmethode, nach der ja auch die Anodenvorgänge bequem verfolgbar sind, wurden die beiden nachstehenden von Müller[1]) publizierten Versuchsreihen erhalten, die die Wirksamkeit eines Chromatzusatzes deutlich illustrieren.

Tabelle VIII.

Temperatur 8—12° C. Die Lösung (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm
D_k = 0,18 Amp./cm² · D_a = 0,075 Amp /cm². Strom 4,5 Amp. Platinelektroden.

Versuchsdauer Stunden	Gesamt-Stromausbeute (Hypochlorit plus Chlorat)	Reduktion	Sauerstoffentwicklung	Aktiver Sauerstoff in 500 ccm als	
	in Prozenten der Stromarbeit			Hypochlorit g	Chlorat g
1/4	86,0	8,8	5,2	0,17	0,06
1/2	82,6	13,4	4,0	0,39	0,08
3/4	77,5	18,4	4,1	0,73	—
1	73,2	23,1	3,7	0,91	0,08
1 1/2	64,6	30,7	4,7	1,43	0,07
2	54,8	36,4	8,8	1,58	0,23
3	46,7	44,1	9,2	2,15	0,40
4	36,7	51,2	12,1	2,62	0,74
5	36,4	49,0	13,7	2,76	—
6	34,7	51,1	14,2	2,76	1,53
7	32,3	51,4	16,3	2,76	2,11
8	32,3	51,3	16,4	2,86	2,32

Wie ein Vergleich der Tabellen VIII und IX zeigt, ist der Erfolg des Chromatzusatzes für die Gesamtausbeute an Hypochlorit- plus Chloratsauerstoff sehr erheblich. Für Bleichzwecke ist jedoch nur die Einzelausbeute an Hypochlorit maßgebend, und es ist daher

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **22** (1900), 33. Versuch 1 und 5.

Tabelle IX.

Die Flüssigkeit (500 ccm) enthielt 30 g NaCl in 100 ccm + 0,9 g K_2CrO_4. Sonst wie oben.

Versuchsdauer	Gesamt-Stromausbeute (Hypochlorit plus Chlorat)	Reduktion	Sauerstoff-entwicklung	Aktiver Sauerstoff als Hypochlorit
Stunden	in Prozenten der Stromarbeit			g in 500 ccm
1/4	89,1	4,7	6,2	—
1/2	96,0	1,6	2,4	0,53
1	94,7	1,3	4,0	1,07
1 1/2	—	0,9	—	1,5
2	91,3	0,7	8,1	2,18
4	68,0	0,1	32,0	2,94
6	65,3	1,6	33,1	2,94

noch die Frage zu erörtern, ob auch in bezug auf diesen allein der genannte günstige Effekt aufrecht bleibt. Vor allem ist klar, daß jede Reduktion verhindernde Maßregel in höherem Grade dem Gesamt-, als dem Hypochloritsauerstoff zugute kommen wird, da ja mit letzterem nicht nur die kathodische Reduktion, sondern auch die anodische Oxydation konkurriert, diese aber um so mehr an Umfang gewinnt, je mehr aktives Chlor in der Lösung vorhanden ist, je weniger also hiervon durch Reduktion zerstört wird. Andererseits aber zeigen speziell die beiden wiedergegebenen Versuche die auffällige Tatsache, daß trotz der fast vollkommenen Beseitigung der sonst sehr beträchtlichen Reduktion (1,6 gegen 51,3 %) der Maximalwert an aktivem Chlor (x_∞) nicht in dem Grade anwächst (2,94 gegen 2,86 g $\overline{Cl}O$-Sauerstoff), als man es — unbeschadet der vermehrten Chloratbildung und Sauerstoffentwicklung — vermuten sollte. Es scheint zwar, daß in dieser Hinsicht nicht volle Übereinstimmung zwischen allen bekannt gewordenen Versuchen[1]) herrscht, doch haben auch die im Laboratorium[2]) der Siemens & Halske A.-G. ausgeführten Elektrolysen im großen und ganzen zu dem Resultate geführt, daß bei Chromatgegenwart die erreichbaren Chlorgehalte wohl mit besserem Nutzeffekte erreicht werden als ohne Chromat, daß aber nicht viel höhere Chlorgehalte erreichbar sind, als ohne jeden

1) Vergl. z. B. E. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. **5** (1898/99), 469, Versuch 2 und 3, wo in der Tat durch Chromat auch eine bedeutende Erhöhung des Hypochloritsauerstoffs (von 1,15 auf 1,79 g in 500 ccm) erzielt wurde; ferner auch Zeitschr. f. anorg. Chem. **22** (1900), 33, Versuch 2 und 6, die jedoch durchwegs Elektrolysen bei höherer Temperatur (50°) betreffen.

2) Engelhardt, l. c. S. 222 ff.

Zusatz.[1]) Unter diesen Umständen ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß das Chromat neben seiner kathodischen doch noch eine andere (anodische) Wirksamkeit ausübt. Bestände diese etwa darin, daß unter sonst übereinstimmenden Verhältnissen, insbesondere bei gleicher $\bar{Cl}O$-Konzentration, ein größerer Prozentsatz des Hypochlorits der anodischen Oxydation anheim fällt[2]), so würde dieses Verhalten die gefundenen Resultate zu deuten erlauben Eine Entscheidung hierüber kann aber nur auf dem Boden des Experimentes erbracht werden.

Bei wachsender Menge von Chromat, deren Konzentration während der Elektrolyse praktisch unverändert bleibt, bemerkte Müller ein langsames Ansteigen der Wasserzersetzung. Offenbar superponiert sich über die eben geschilderten Eigenschaften des Chromats noch eine im allgemeinen wohl nur ganz schwache anodische Wirksamkeit, die von der Entladung der $\bar{Cr}O_4$-Ionen unter Sauerstoffentbindung herrührt. Daß sich dieser Einfluß um so mehr äußert, je konzentrierter, oder besser je weniger verdünnt die Lösung an Chromat ist, ist selbstverständlich. In wie engen Grenzen sich übrigens der Chromatzusatz unter Umständen zu halten hat, soll der beabsichtigte günstige Effekt speziell in bezug auf den Gehalt an aktivem Chlor erzielt werden, zeigt die folgende Kurvenzeichnung (Fig. 9),[3]) die — für eine 10 prozentige NaCl-Lösung und bei Verwendung der schon erwähnten Elektroden[4]) — die Ab-

---

1) Vergl. auch Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, II. Aufl., S. 219.

2) Wie allerdings ein solcher Vorgang zustande käme, läßt sich von vornherein nicht sagen. Wir haben gesehen, daß die Zahl der entladenen $\bar{Cl}O$-Ionen in erster Reihe abhängt von der Menge der zur Anode (durch Diffusion und Überführung) hingelangenden; daß Chromat auf diese einen direkten Einfluß ausüben sollte, ist nicht wahrscheinlich. Andererseits wäre es möglich, daß von den an der Anode befindlichen $\bar{Cl}O$-Ionen der der Entladung unterworfene Bruchteil durch Chromat eine Vergrößerung erleidet; nach unseren früheren Auseinandersetzungen ist nun aber dieser Bruchteil auch sonst sehr groß, so daß dessen Variation keine so große Steigerung in der Chloratbildung hervorrufen könnte, wie dies nach obigen Tabellen der Fall sein müßte. — Alle diese Erwägungen berühren natürlich nur den Eintritt, nicht den Verlauf des stationären Zustandes, tangieren also auch nicht im mindesten die Gültigkeit der Gleichung 5 für anodische Chloratbildung, die sich ja gerade in chromathaltigen, reduktionsfreien Lösungen am besten bestätigen ließ.

3) Die den Kurven zugrunde liegenden Versuchsdaten sind der Tabelle LIV, Fig. 247 in Engelhardts schon mehrfach erwähnter Monographie (S. 226, 227) entnommen. Bloß die zeichnerische Darstellung ist hier eine andere.

4) Engelhardt, l. c. S. 130.

hängigkeit des Nutzeffektes an aktivem Chlor von der Menge des zugefügten Chromats für verschiedene Chlorgehalte illustriert.

Wir erkennen, daß auch in dieser Beziehung die Wirkungsweise des Chromats noch aufklärungsbedürftig ist.

Bei Hintanhaltung der kathodischen Reduktion ist man jedoch nicht allein auf Chromat beschränkt. Wir werden nachgerade sagen können, daß jeder Zusatz eine zumindest qualitativ ähnliche Wirkung hervorbringen wird, der an der Kathode die Ausfällung

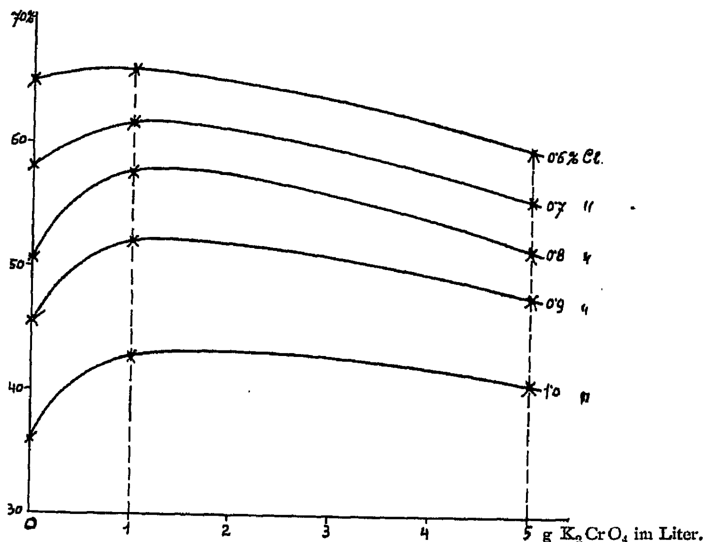


Fig. 9.

eines haftenden Niederschlages solcher Beschaffenheit verursacht, daß hierdurch wohl die Diffusion, nicht aber der Stromdurchgang erschwert, also die Spannung nicht wesentlich erhöht wird.

Der wohltätige Einfluß eines solchen — deutlich wahrnehmbaren[1]) — Diaphragmas ist wohl zuerst von Foerster, Bischoff[2]) und Oettel[3]) gelegentlich der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen erkannt worden. Hierbei überzieht sich die Kathode alsbald mit einer dichten Kruste von Calciumhydroxyd, das infolge seiner Schwerlöslichkeit ausfällt, und, ganz ähnlich wie wir dies eben besprochen haben, das im Elektrolyten enthaltene Hypochlorit vor Reduktion schützt. Hiermit gehen jedoch andererseits störende Einflüsse Hand in Hand. Die Kalkschicht haftet nicht fest an,

1) Das Chromoxyddiaphragma ist hauchdünn und kaum kenntlich.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. **4** (1897/98), 464.
3) Ib. **5** (1898/99), 1.

bröckelt ab, verbleibt in unlöslicher Form in der Flüssigkeit suspendiert oder fällt zu Boden, die Elektrode umgibt sich mit einer neuen Schicht Hydroxyd, dadurch wird dem Elektrolyten dauernd Alkali entzogen, und er wird dementsprechend sauer. Die Folge hiervon ist eine Steigerung des Gehaltes an unterchloriger Säure, eine rasche Umwandlung (S. 48) des primär gebildeten aktiven Chlors in Chlorat schon während der Elektrolyse und ein starkes Zurückgehen der Bleichflüssigkeit (S. 78) nach Stromunterbrechung, dafür aber auch, operiert man nur genügend rasch, eine hervorragende Bleichwirksamkeit der Lauge (S. 76). Im übrigen sind die Resultate jedoch kaum streng reproduzierbar, da sie durch die mehr zufällige Beschaffenheit der bald dichteren, bald lockeren Kalkkrusten wesentlich beeinflußt sind. Auch kann infolge des durch sie verursachten Übergangswiderstandes an der Kathode der Spannungsverbrauch unter Umständen abnorm hoch werden, und können ganz erhebliche Chlorverluste auch dadurch entstehen, daß die kathodische Kalkfällung so weit fortschreitet, daß die hierdurch bewirkte Säuerung bis zur Chlorgasentwicklung anwächst.

Wir haben diese Versuchsergebnisse, trotzdem sie sich auf die Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen beziehen, hier angeführt, weil sie auch für die Kochsalzelektrolyse von symptomatischer Bedeutung sind, indem sie einen charakteristischen Weg zeigen, um bei hohem Nutzeffekt zu hohem Chlorgehalte zu gelangen: Zusatz von Chlorcalcium[1]) zur Kochsalzlösung. Der Effekt einer solchen Zugabe ist aus dem Vorstehenden unmittelbar ersichtlich: bei einmaliger Ausbildung eines zufriedenstellenden, festhaftenden, dünnen Kalküberzuges hohe Chlorausbeute, hoher, sonst nicht erreichbarer Maximalgehalt an aktivem Chlor, indem die Gegenwirkung der Reduktion ohne anderweitige ungünstige Folgen größtenteils in Wegfall kommt, ferner, da ja unvermeidlich etwas Alkali dem Elektrolyten hierdurch entzogen wird, Gewinnung nicht nur hoch konzentrierter, sondern auch recht wirksamer Bleichlaugen, ohne daß die sekundäre Chloratbildung soweit gefördert würde, daß dieser Nachteil den Vorteil höherer Bleichkraft überwiegt. Daß man nun aber zu qualitativ wohl parallelen, quantitativ jedoch ganz verschiedenen und daher vollkommen verkehrten Ergebnissen gelangen kann, wenn das Kalkdiaphragma die zur Schaffung all dieser erwünschten Verhältnisse notwendige Beschaffenheit nicht

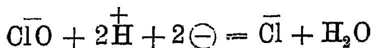
---

1) Vergl. Landolt, Franz. Patent Nr. 283737 vom 6. Dezember 1898. Ferner Fogh, l. c., dann Kellner, D.R.P. Nr. 90060, der Kalkhydrat zusetzt.

gummidichtungen, oder — speziell bei technischem Kochsalze — aus dem Ausgangsmateriale selbst in den Elektrolyten gelangen, imstande, durch allfällige Ausbildung eines natürlich ganz unkontrollierbaren und undefinierten Diaphragmas das Versuchsbild zu verschieben oder zu verwischen.

Es sei besonders im Hinblick auf manche sich in der Literatur vorfindenden Versuche sonst sehr sorgfältiger Experimentatoren ausdrücklich betont, daß zur Schaffung einwandsfreier Verhältnisse vor allem auf Fernhaltung aller durch Hypochlorit in unbestimmbarer Weise angreifbarer, also in erster Reihe organischer Materialien zu achten ist; daß aber auch bei Inbetriebsetzung neuer Apparate die ersten Elektrolysen oft durch spurenweisen Angriff der Gefäßwände andere Resultate lieferten als die späteren, wo bereits weniger Auslaugbares vorhanden war, konnte im Wiener Laboratorium von Siemens & Halske wiederholt festgestellt werden, vorausgesetzt natürlich, daß nicht durch einen bestimmten Zusatz diese Zufälligkeiten überlagert werden.

Kürzer als dies bei der Betrachtung der Einschränkung des kathodischen Reduktionsbetrages möglich war, können wir die anderen Faktoren erledigen, die sich in bezug auf die Reduktion des Hypochlorits geltend machen, nämlich Temperatur und Stromdichte. Was zunächst die Temperatur betrifft, so konnten alle Forscher, die deren Einfluß studierten, konstatieren, daß unter sonst unveränderten Verhältnissen in der Wärme die Reduktion größere Anteile des Hypochlorits ergreift, als in der Kälte. Dies bedeutet, daß die elektrochemische Reduktion



$$\overline{\text{ClO}} + 2\overset{+}{\text{H}} + 2\ominus = \overline{\text{Cl}} + \text{H}_2\text{O}$$

in der Hitze leichter vor sich geht, als bei tieferen Temperaturen. Dies hat an und für sich nichts Befremdendes, indem wir dieses Verhalten in Parallele setzen mit der Tatsache, daß auch rein chemische Reaktionen bei höheren Temperaturen durchwegs rascher verlaufen als bei tieferen, wenn auch derzeit eine begründende Erklärung hierfür nicht gegeben werden kann. Bezüglich der freien Reduktionsenergie des genannten Vorganges, die bei unverändertem Reaktionswiderstande ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit wäre, wissen wir bereits aus den einleitenden Betrachtungen, daß deren Änderung mit der Temperatur geradezu verschwindend ist, denn die Reduktionsenergie des Hypochlorits bei seiner Umsetzung zu Chlorid und Wasser ist entgegengesetzt gleich seiner Bildungsenergie aus diesen beiden Stoffen, und diese Energie haben wir

oben in so naher Übereinstimmung mit der nach der Thomsonschen Regel berechneten gefunden, daß wir sie als unabhängig von der Temperatur voraussetzen können. Die leichtere elektrolytische Reduzierbarkeit würde also, wie in anderen Fällen, so auch hier wesentlich auf einer Verminderung des Reaktionswiderstandes beruhen, ohne daß wir uns über diese Größe heute noch ein klares Bild zu geben vermögen. — Eine andere mögliche Erklärung des Temperatureinflusses wird an späterer Stelle erwähnt werden.

Der zweite wichtige Faktor ist die Stromdichte. Auch hier ist eine Divergenz der Ansichten kaum zu verzeichnen: je höher die kathodische Stromdichte, desto geringer ist die kathodische Reduktion, so daß es sich, zusammengehalten mit den auf S. 88 erörterten Verhältnissen, als zweckmäßig erweist, sowohl anodisch als kathodisch mit hoher Stromdichte zu arbeiten. Ist nun dieser Einfluß der kathodischen Stromdichte auch gleichsam unserem Gefühle entsprechend, so mag doch der Versuch einer Erklärung dieser Erscheinung nicht übergangen werden, wie sie Haber[1]) an der Hand folgender Überlegung gegeben hat. Eine Platinkathode, an der Wasserstoff in Blasen zu entweichen beginnt, ist gegen die sie umgebende reduzierbare Lösung in dem Zustande maximaler Reduktionskraft. Ist die Reduktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs gegenüber dem gelösten Depolarisator im Zustande der Gasblasenentwicklung klein, so wird schon bei geringer Stromdichte ein Teil des Wasserstoffs als Gas entweichen. Geht man unter diesen Verhältnissen mit der Stromdichte bei ungeänderter Anodenfläche auf den 10- oder 100fachen Wert, so vermehrt man das pro Zeiteinheit entbundene Wasserstoffvolumen, ohne das reagierende Wasserstoffquantum, das schon zuvor seinen maximalen Wert erreicht hatte, zu vergrößern. Relativ zur ganzen kathodischen Stromarbeit nimmt also dann die Reduktion des Depolarisators an der Kathode mit der Stromdichte ab, die Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs zu.

Abgesehen von dieser Erklärungsweise Habers, die vielleicht insofern nicht ganz zusagt, als die Reduktion des Hypochlorits kaum durch Wasserstoffgas, sondern direkt durch den Strom erfolgt (vergl. S. 45), können wir uns von dem Einflusse der Stromdichte auf die kathodische Rednktion auch dadurch Rechenschaft geben, daß wir dieselbe, ähnlich wie an der Anodenseite, als eine an ein Diffusionsphänomen geknüpfte Reaktion auffassen. Offenbar ist alles kathodisch reduzierte Hypochlorit nur auf dem Wege der Diffusion, die ruhende

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 16 (1898), 329.

Kathodenzone passierend, an die Elektrode gelangt, und dann ist, in bezug auf gleiche Strommengen, die Art der Einwirkung der Stromdichte qualitativ ganz analog der auf der Anodenseite, so daß wir einfach auf die bezüglichen obigen Ausführungen verweisen können. Daß qantitativ dieser Einfluß kathodisch bedeutender ist als anodisch, mag darauf zurückzuführen sein, daß zwar hier wie dort neben dem Diffusionsstrom ein Überführungsstrom — kathodisch subtraktiv — verläuft, daß aber gerade in nächster Nachbarschaft der Kathode der vom Strom überführten Menge Hypochlorits nur die Rolle eines Korrektionsgliedes zukommen wird, da in diesen Zonen die Stromleitung größtenteils von den hier in großer Konzentration vorhandenen Hydroxylionen übernommen wird, deren Beweglichkeit die der $\overline{\text{ClO}}$-Ionen weitaus übertrifft. Machen wir weiterhin die vereinfachende Annahme, der, so weit ich sehe, nichts entgegensteht, daß von dem aktiven Chlor, das die Kathode erreicht, alles oder fast alles durch Reduktion vernichtet wird, so werden die kathodischen Verhältnisse den anodischen vollauf parallel, da ja auch hier der überwiegende Bruchteil dessen, was an die Elektrode vordringt, der Zerstörung — und zwar hier durch Oxydation — anheimfällt. Der die Reduktion beschleunigende Einfluß der Temperatur wäre dann auf eine ja recht plausible Beschleunigung der Diffusion zurückzuführen, und hiermit entfiele dann die oben gegebene, wohl einigermaßen gezwungene Erklärungsweise von der „leichteren" elektrolytischen Reduzierbarkeit des Hypochlorits in der Wärme.

Auf Grund des nun bis in die Einzelheiten feststehenden Mechanismus der Chloridelektrolyse ist die Konstante k in Formel

$$dx = (a - kx)\,dt$$

einer Spezialisierung fähig, die Kollege Nußbaum weiterhin zur Ableitung einer interessanten Beziehung benützte, welche mit den Versuchsergebnissen in recht befriedigender Übereinstimmung steht. Wir suchen k auszudrücken als Funktion des Stromes und der Chloridkonzentration, und müssen hierbei beachten, daß kx die in der Zeiteinheit ($dt = 1$) zerstörte Hypochloritmenge bedeutet. Diese setzt sich nun unter Annahme der Konstanz der Apparatur, des Lösungsvolumens, der Zirkulationsgeschwindigkeit, der Temperatur usw. bei einer der Salzkonzentration c entsprechenden Leitfähigkeit λ, einer Hypochloritkonzentration x, der Spannung E und der Stromstärke J aus den folgenden Einzelsummanden zusammen:

An der Anode

1. aus der durch Diffusion aus dem Innern des Elektrolyten an die Anode gelangenden Hypochloritmenge = prop. Anodenfläche

mal x = prop. x;[1]) hierbei vernachlässigen wir die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit der Stromdichte (S. 84);

2. aus der durch den Strom J an die Anode überführten Hypochloritmenge

$$= \text{prop. } J \frac{x}{\lambda_{\text{NaCl}} + \lambda_{\text{NaClO}} + \lambda_{\text{NaClO}_3}} = \text{prop. } J \frac{x}{\lambda} = \text{prop. } x\,(E - \varepsilon),$$

wenn wir, was näherungsweise gestattet ist, die Gesamtleitfähigkeit des Elektrolyten einfach gleich oder proportional der Leitfähigkeit der ursprünglichen Kochsalzlösung setzen.[2]) ε ist die gegenelektromotorische Kraft der Kochsalzelektrolyse.

An der Kathode

3. aus der durch Diffusion aus dem Innern des Elektrolyten an die Kathode gelangenden Hypochloritmenge = prop. Kathodenfläche mal x = prop. x.

4. Der Diffusion entgegen wirkt die Stromüberführung, soweit dieselbe an $\overline{\text{ClO}}$-Ion geknüpft ist. An den Ausdruck in 3. reiht sich also noch ein subtraktives Glied an, das in der Form ganz dem in 2. gewonnenen entspricht, nur mit dem Unterschiede, daß wir hier aus den schon genannten Gründen in den Nenner nicht wohl die Kochsalz-Leitfähigkeit setzen können. Da nun aber die Leitfähigkeit in unmittelbarster Nähe der Kathode eben wegen der reichlichen Gegenwart an $\overline{\text{OH}}$-Ionen wesentlich größer sein muß als im Innern des Elektrolyten und in der Anodengegend, so ist der Einfluß der Überführung auf die $\overline{\text{ClO}}$-Ionen kathodischerseits ein geringer und kann vernachlässigt werden. Soweit wir übrigens das Bedenken wegen Anwesenheit der $\overline{\text{OH}}$-Ionen fallen lassen, kann dieses negative Glied bereits im Ausdrucke 2. enthalten gedacht werden, da ja dies bloß eine Veränderung des Proportionalitätsfaktors zur Folge hätte.

Bezeichnen wir die einzelnen Proportionalitätsfaktoren mit K', K'' ... und bedenken wir, daß nach S. 65

$$k = \frac{a}{x_\infty} = K \frac{J}{x_\infty},$$

---

1) Der Diffusionsweg (Dicke der ruhenden Elektrolytschicht) ist in die Proportionalitätskonstante mit einbezogen (vergl. S. 85). — Das Konzentrationsgefälle ist der Konzentration x im Innern des Elektrolyten gleich gesetzt, mit der es ja jedenfalls nahe übereinstimmt. (Vergl. S. 88 u. 99.)

2) Dies würde exakt zutreffen, wenn die Beweglichkeit der Chlorionoxyde der des Chlorions gleich wäre, und wir die Veränderungen des Dissoziationsgrades vernachlässigen.

so erhalten wir zusammengefaßt:

$$kx = K\frac{J}{x_\infty}x = K'x + K''x(E-\varepsilon) + K'''x$$

oder

$$\frac{J}{x_\infty} = K_, + K_{,,}(E-\varepsilon) + K_{,,,};$$

mithin für gleiche Spannung

$$\frac{J}{x_\infty} = \text{konst.},$$

d. h. bei verschiedenen Salzkonzentrationen,[1]) aber gleicher Spannung ist der theoretisch erreichbare Grenzwert an aktivem Chlor proportional der Stromstärke.

Vereinigen wir diese Beziehung mit der Formel (S. 66):

$$x = x_\infty\left(1 - e^{-\frac{at}{x_\infty}}\right) = x_\infty\left(1 - e^{-\frac{KJt}{x_\infty}}\right)$$
$$= x_\infty\left(1 - e^{\text{konst.}\,t}\right),$$

so sehen wir unmittelbar, daß unter den genannte Bedingungen und für gleiche Zeiten auch x und x_∞ einander proportional sind, und daher auch

$$x = \text{prop. } J,$$

und der Nutzeffekt:

$$\eta = \text{prop.}\frac{x}{Jt} = \text{konst.}$$

Hiernach ergeben sich folgende Beziehungen, die selbstverständlich gemäß den vielfachen Annahmen und Vernachlässigungen bei ihrer Ableitung keineswegs als exakte Gesetze, sondern vielmehr nur als ungefähre Regelmäßigkeiten angesprochen werden dürfen, doch wohl geeignet, besonders technischerseits zur ersten Orientierung über den Verlauf von Elektrolysen zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten zu dienen:

Bei verschiedenem Salzgehalt, aber gleicher Spannung sind die zu gleichen Zeiten erhaltenen Chlorkonzentrationen dem Strome direkt proportional. Dasselbe gilt auch für die erreichbaren Höchstwerte an aktivem Chlor.

Unter den genannten Bedingungen sind für gleiche Zeiten die Nutzeffekte gleich.

---

1) Die Ableitung ergibt klar, daß die Salzkonzentration natürlich nur soweit verdünnt sein darf, daß nicht etwa anodische Nebenreaktionen, wie Entladung von $\bar{OH}$-Ionen (S. 59), eintreten.

Die Abhängigkeit des Quotienten $\frac{J}{x_\infty}$ von der Klemmenspannung E wird analytisch durch eine gerade Linie dargestellt.

Inwieweit diese Gesetzmäßigkeiten zutreffen, ist aus Tabelle X und der dazugehörigen Darstellung in Fig. 10 ersichtlich.[1])

Tabelle X.

Volt E	Strom J	% NaCl	x_∞	$\frac{J}{x_\infty}$ bei Spannung					Nutzeffekt η nach 80 Min. bei Spannung		Nutzeffekt η nach 140 Min. bei Spannung	
				4,1 V.	5,5 V.	6,5 V.	8 V.	10,6 V.	5,5 V.	6,5 V.	5,5 V.	6,5 V.
4,1	20,5	24,5	1,116	18,4								
5,5	30	10	1,10		27,3				52,4		37,7	
5,5	47	17	1,66		28,3				49,2		33,5	
5,5	51,5	24,5	1,92		26,8				56,2		38,0	
5,6	31	10	1,16		26,7				54,9		38,6	
6,4	26,5	6,1	0,82			32,3				42,8		31,1
6,5	49	10	1,42			34,5				47,7		31,7
6,5	71	24,5	2,12			33,5				49,1		31,2
8	50	6,1	1,17				42,7					
10,6	43	3	0,78					55,2				

Die Zahlen für die gleichzeitigen Nutzeffekte zeigen stärkere Schwankungen als die übrigen Ergebnisse; dies rührt daher, daß in jenen mehr Voraussetzungen enthalten sind als in diesen; auch kommen die zu Beginn der Elektrolyse nie fehlenden Unregelmäßigkeiten hier in verstärktem Maße zum Vorschein.[2])

„Elektrolyt"-Nutzeffekt.

Daß die im vorhergehenden besprochenen Anoden- und Kathodenvorgänge die Zusammensetzung des Elektrolyten nicht ausschließlich bestimmen, haben wir schon mehrfach erwähnt. Es superponiert sich über die Elektrodenvorgänge die Selbstzersetzung des Hypochlorits. Diese kann eine doppelte sein, Umwandlung in Chlorat und Umwandlung in Chlorid unter Sauerstoffentwicklung.

1) Die der Tabelle zugrunde liegenden Versuche wurden auf Veranlassung Engelhardts im Laboratorium der Siemens & Halske A.-G. Wien, ausgeführt; sie sind teilweise in der Engelhardtschen Monographie enthalten.

Obige Zusammenstellung hat mir Kollege Nußbaum freundlichst überlassen; ihm auch an dieser Stelle hierfür, sowie für so manche Anregung herzlich zu danken, ist mir angenehme Pflicht.

2) Auch die von E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. 22 (1900), 33, veröffentlichten Elektrolysen mit Kochsalzlösungen verschiedenen Salzgehaltes, bei niedriger Temperatur, stimmen, soweit an ihnen obige Beziehungen geprüft werden können, mit denselben recht gut überein.

Praktisch kommt wohl nur die erste in Betracht. W
bereits ausführlich besprochen, so daß wir zusammen
können, daß für diesen Anteil des Nutzeffektes, den
Unterschiede von den elektrodischen Nutzeffekten „
effekt" nennen können, in erster Linie die Fernhaltu
rung maßgebend sein wird; mit Rücksicht auf das
ergibt sich daher, daß die Herstellung von Bleichflüs
auf der schmalen Schneide der Neutralität des Elektro
soll. Diese Einhaltung der engen Grenze zwischen sauer

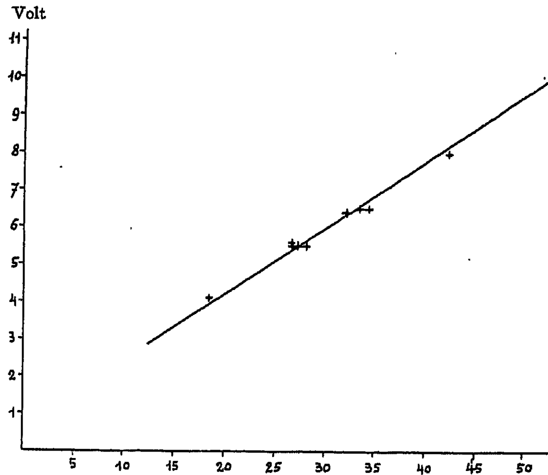


Fig. 10.

die beiderseitig nur wenig überschritten werden darf
der Hauptschwierigkeiten der Erzeugung elektrolytische

Daß Säure oft unversehens aus dem Elektrolyseur
organischen Bestandteilen, bei Verwendung von Kohl
den Kohlen infolge teilweiser Verbrennung, dann
Luft in den Elektrolyten gelangen kann, wurde glei
erwähnt, ebenso daß Temperaturerhöhung sowohl durch
der Hypochlorit-Hydrolyse als auch insbesondere durch
rung der Umwandlungsgeschwindigkeit (S. 49) dem selb
lust an aktivem Chlor wesentlich Vorschub leistet.
peratureinfluß ist es hauptsächlich, der die Vorschrift
die Elektrolyse in der Kälte, nötigenfalls in Hinblic
zeugte Stromwärme unter Kühlung durchzuführen ist.
Kühlung um so mehr bedarf, je verdünnter die Lösu
dann bei gleicher Stromstärke ein um so größerer An
trischen Energie nicht nur nutzloser-, sondern direkt

weise in Joulesche Wärme umgesetzt wird, ist klar und wurde bereits betont. Und die auch hieraus sich ergebende Folgerung, mit nicht zu schwachen Salzlösungen zu arbeiten, liegt auf der Hand.

Der Rückgang von Bleichlauge durch Zerfall des Hypochlorits in Chlorid und Sauerstoff ist zwar energetisch sehr wohl möglich, findet aber infolge eigentümlicher Reaktionshemmungen,[1]) die wohl größtenteils auf die Schwierigkeit unmittelbarer Gasentbindung, also auf die mit der Ausbildung einer neuen Phase verbundene Reaktionsverzögerung zurückzuführen sind, im allgemeinen nicht statt, wenn auch der Rückgang in Chlorat unter Umständen mit einer Sauerstoffentwicklung verbunden ist.[2]) Der nähere Zusammenhang zwischen beiden Vorgängen, von denen der letztere jedenfalls bloß eine fakultative Nebenreaktion darstellt, ist noch nicht ermittelt.[3]) Bedeutendere Beträge erreicht diese Selbstreduktion erst unter dem Einflusse katalytischer[4]) Substanzen, zu denen fast alle Oxyde der Schwermetalle oder deren Salze, insbesondere Nickel- und Kobaltoxyd, aber auch Eisen- und Kupferoxyd gehören. Dies sei hier vermerkt, da es sich bei der technischen Elektrolyse immerhin ereignen kann, daß derartige Verunreinigungen, zumal bei mangelhafter Isolation, aus den Stromzuleitungen, Stromanschlüssen, Klemmen usw. in den Elektrolyten hineingeraten, und weil auch in der Literatur[5]) ein Fall vorliegt, wo durch ähnliche Zufälle die Chlorausbeute während der Elektrolyse um mehr als 40 % sank.

Die vorstehenden Erörterungen geben in allgemeinen Umrissen die Einflüsse wieder, welche sich in bezug auf den Stromnutzeffekt geltend machen, und die wir zusammenfassend dahin definieren können, daß vom rein elektrochemischen Standpunkt aus die elektrolytische Herstellung von Bleichflüssigkeit aus neutralen, kon-

1) Vergl. z. B. Abel, l. c. S. 17 ff.

2) Bhaduri, Zeitschr. f. anorg. Chem. **13** (1897), 385; Foerster, Journ. f. prakt. Chem. **63** (1901), 141.

3) Es bliebe speziell mit Rücksicht auf die nachfolgenden Bemerkungen noch zu untersuchen, ob auch vollkommen reine Bleichlaugen bei ihrem „Zurückgehen“ Sauerstoff entwickeln. Insbesondere sind Spuren von Mangan sehr häufig in technischen Bleichlaugen enthalten und machen sich oft durch Rotfärbung bemerkbar.

4) Ihrem Bruttoverhalten nach ist ihr Einfluß jedenfalls ein katalytischer; ob es sich hier um eine Katalyse im strengen Sinne handelt, oder aber um Reaktionen, an denen die zugesetzten Körper intermediär teilnehmen — Zwischenreaktionen —, soll hier unerörtert bleiben. — Platin, auch platiniertes Platin (Platinschwarz) wirken nach den Untersuchungen Foersters und Müllers auf den Zerfall des Hypochlorits nicht in nennenswertem Betrage katalytisch ein.

5) Oettel, Zeitschr. f. Elektrochem. **5** (1898/99), 1.

zentrierten Salzlösungen, bei niedriger Temperatur, bei hoher anodischer und kathodischer Stromdichte erfolgen soll, unter Verhältnissen und Zusätzen, die zur Ausbildung eines schützenden kathodischen Diaphragmas führen.[1]) Hiermit wären die günstigsten Bedingungen für den Stromnutzeffekt gegeben. Wollen wir ein abschließendes Bild erhalten, so werden wir noch in Kürze den zweiten Faktor des Kraftnutzeffektes, den Spannungsnutzeffekt zu besprechen haben, den wir wohl auch schon wiederholt berührt, auf den wir nun aber an dieser Stelle gleichzeitig mit der bisher mit Absicht außer Spiel gelassenen Frage nach der Elektrodenwahl zurückkommen müssen.

Die der theoretischen Zersetzungsspannung von 1,71 Volt bereits um ca. 0,6 Volt überlegene technische Kochsalz-Zersetzungsspannung von ca. 2,3 Volt (S. 42) sollte, vermehrt um das durch den Ohmschen Widerstand bedingte Glied *JW*, die Klemmenspannung während der Elektrolyse ergeben. Dieser Idealfall trifft jedoch nur ausnahmsweise zu, nämlich dann, wenn bei Ausschluß jedes Übergangswiderstandes zwischen Elektrode und Elektrolyt die in die Nernstsche Formel eingehenden, unserer Spannungsberechnung zugrunde gelegten Größen der Lösungstension und der Ionenkonzentration auch wirklich identisch sind mit den während der Elektrolyse an der Elektrode vorhandenen. Dies ist jedoch durchaus nicht immer der Fall. Wir erkannten schon (S. 3), daß sehr häufig ein additives Zusatzglied, der Überspannung Rechnung tragend, hinzuzutreten hat, und sahen auch an dem Beispiele der Wasserstoffelektrode, daß die platinierte Platinelektrode in dieser Beziehung eine Ausnahmestellung einnimmt, offenbar weil infolge der durch die Platinierung erzielten großen und porösen aktiven Fläche der Ausbildung von Ionenverarmungen und Gasübersättigungen die wenigst günstige Gelegenheit geboten ist. Allerdings spielt hierbei auch das spezifische Elektrodenmetall ein Rolle, wie das von Coehn und Osaka[2]) gerade an Platinelektroden hinsichtlich der Sauerstoffabscheidung konstatierte Überspannungsphänomen beweist, jedenfalls gewährt aber die platinierte Platinelektrode stets die einfachsten und reproduzierbarsten Verhältnisse. Dies trifft nun auch bei der Kochsalzelektrolyse zu, und zwar, wie leicht erklärlich, vorzüglich bei niedrigen Strom-

Elektr

1) Daß auch die Apparatur, die bei der obigen Zusammenfassung als gegeben vorausgesetzt ist, von Einfluß werden kann, wurde schon an früherer Stelle mehrfach hervorgehoben.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **34** (1903), 86; vergl. S. 5.

dichten. Sind Anode und Kathode platiniert, so beträgt[1]) die zur Unterhaltung der Elektrolyse erforderliche Klemmenspannung nur wenig mehr, als die um den Ohmschen Spannungsverbrauch vermehrte Zersetzungsspannung von 2,2 bis 2,3 Volt. Bei hohen Stromdichten treten schon Spannungssteigerungen auf, die allenfalls noch auf Rechnung von Konzentrationsänderungen, Verarmungen in nächster Nähe der Elektroden, gesetzt werden können. Dies ist aber nicht mehr angängig, wenn man die platinierte Elektrode durch ein glattes Platinblech ersetzt. Nach den Beobachtungen von Lorenz und Wehrlin,[2]) die von Foerster und Müller[3]) bestätigt wurden, steigt mit diesem Umtausch die Klemmenspannung um rund 0,9 bis 1,0 Volt, die sich zwischen den Elektroden so verteilen, daß etwa 0,5 bis 0,6 Volt auf die Anode, 0,4 Volt auf die Kathode kommen, Zahlen, die keine exakten Werte darstellen, sondern nur die ungefähre Größe des Spannungsanstieges illustrieren sollen. Dieser setzt speziell an der Anode, die besonders eingehend studiert ist, nicht sofort mit dem ganzen Betrage ein, die Klemmenspannung hält sich vielmehr während der ersten Minuten der Elektrolyse nur wenig höher als an platinierter Elektrode, um jedoch bald rasch emporzuschnellen und weiterhin mit dem Fortgange der Elektrolyse stetig zu wachsen, ohne auch bei langdauernder Elektrolyse völlig konstant zu werden. Dabei ist der Unterschied zwischen glatter und platinierter Anode, da ja auch an letzterer — besonders bei hoher Stromdichte — die Spannung langsam in die Höhe geht, kein konstanter, bei fortgeschrittener Elektrolyse kann derselbe selbst 0,9 Volt erreichen.

Die Ursache dieses Spannungsanstieges liegt bei den Beträgen, um die es sich hier handelt, offenbar weniger in Veränderungen des Elektrolyten, als an oder in der Elektrode selbst; er steht in engem Zusammenhange mit der anodischen Sauerstoffentwicklung, und ist, wie die beiden letztgenannten Forscher fanden, in qualitativ gleichartigem Verlaufe bei allen Sauerstoffelektroden konstatierbar. Ob wir es hier gleichfalls mit einer Art sich allmählich ausbildender, auf Gassättigung des Elektrodenmetalles beruhender Überspannung, einer Steigerung des elektrolytischen Lösungsdruckes, also einer ungeheueren Druckverzögerung, oder aber mit einem Übergangswiderstand in Form eines Gashäutchens[4]) zu tun haben, bleibe

---

1) Foerster und Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. **8** (1902), 515.

2) l. c. 3) l. c.

4) Vergl. insbesondere eine jüngst erschienene Arbeit von Foerster und Piguet (Zeitschr. f. Elektrochem. **10** [1904], 714), die für die letztgenannte Annahme mehrfache Belege erbringt.

dahingestellt; jedenfalls tritt diese erforderliche Mehrspannung nur während des Elektrolysenganges, also nur im stromdurchflossenen Elektrolyten auf. Sie verschwindet, wenn man zu Stromstärken gleich Null übergeht, d. h. wenn und so oft man den Strom unterbricht und die Polarisationsspannung mißt, die der Theorie entsprechend stets zu nahe 2,3 Volt gefunden wird.

Wir sehen, daß die Verwendung platinierter Platinelektroden — speziell für niedrige Stromdichten — eine ganz außerordentliche Krafterspamis im Gefolge hätte, die weit mehr in die Wagschale fiele, als die meisten Maßregeln zur Hebung des Stromnutzeffektes. Dazu kommt noch, daß auch dieser gleichzeitig mit der Voltausbeute eine Erhöhung erfahren würde, denn an platinierter Anode werden sich — abgesehen von dem hier erschwerten Eintritt einer Chloridverarmung — infolge des an ihr herrschenden niedrigen Potentials die Hypochloritionen erst in einem späteren Zeitpunkte entladen, Chloratbildung und Sauerstoffentwicklung sich also weniger fühlbar machen, als dies an glatter Elektrode der Fall ist, wo das höhere Potential die $\mathrm{Cl\overline{O}}$-Entladung, oder — allgemeiner — die anodische $\mathrm{Cl\overline{O}}$-Zerstörung begünstigt (S. 88), und die hiermit verbundene anodische Sauerstoffentwicklung ihrerseits einer weiteren Spannungssteigerung Vorschub leistet. So kommt es, daß an platinierter Anode bei niedrigem Spannungsverbrauch in den ersten Stadien der Elektrolyse fast die gesamte anodische Stromarbeit auf Erzeugung von aktivem Chlor verwendet wird, und daß bei gleichzeitig durch geeigneten Zusatz verhinderter kathodischer Reduktion in solchen Elektrolyseuren die für die Herstellung elektrolytischer Bleichlauge günstigsten Verhältnisse vorliegen.[1])

Der Platinierung der Elektroden und ihrer ungestörten Erhaltung scheinen nun aber derartige technische Schwierigkeiten und ökonomische Bedenken entgegenzustehen, daß eine betriebsmäßige Ausnützung der durch sie gegebenen Vorteile meines Wissens noch nicht versucht wurde. Sollte die Platinierung nur an Flächenelektroden wirken, dann wäre allerdings an eine Einbürgerung derselben in die Technik bei dem hohen Platinpreise nicht zu denken. Ob sie aber nicht auch bei Draht- und Netzelektroden, wie sie beispielsweise in den Kellnerschen Elektrolyseuren zur Anwendung kommen, von Nutzen ist, muß vorläufig unentschieden bleiben. Fraglich ist es allerdings, ob Platinierung nicht technischerseits große und unvermeidliche Mißstände und Unbequemlichkeiten im

1) Zeitschr. f. Elektroch. 8 (1902) 8.

Gefolge hat, und ob nicht insbesondere die durch die jedenfalls erforderliche periodische Erneuerung der Platinierung verursachten Unkosten die durch sie bewirkte Ersparnis an Kraft mehr als aufwiegen würden.

Wie die Spannungsverhältnisse sind, die sich an Kohlenelektroden ausbilden, ist methodisch noch nicht untersucht; offenbar ist auch in diesem Falle zur Unterhaltung der Elektrolyse ein gegenüber der theoretischen Spannung erheblicher Mehrverbrauch an Volt erforderlich, der jedoch hier nicht nur auf Rechnung der jedenfalls auch an Kohle vorhandenen „Überspannung" zu setzen ist, sondern zum Teile auch durch Verarmung des Elektrolyten an Salz innerhalb der Kohlenporen bedingt ist. Die Folgerungen, die die Theorie der Chloridelektrolyse aus diesem Verhalten zu ziehen erlaubt, haben wir schon an früherer Stelle erwähnt; die Erörterung der Ergebnisse hingegen, zu denen die ausführlichen Arbeiten Sprössers[1]) und Foersters[2]) über die Angreifbarkeit und zweckmäßige Wahl von Kohlenelektroden, sowie die Untersuchung Densos[3]) über die Widerstandsfähigkeit von Platiniridiumanoden gelangt sind, muß sich der Verfasser versagen, da ihn dies zu sehr abseits von dem eigentlichen Gegenstande vorliegender Schrift, der Darlegung der theoretischen Grundlagen der Alkalichlorid-Elektrolyse, führen würde. Es wird Sache des angewandten Teiles sein, auf diese Seite unseres Gegenstandes, sowie überhaupt auf die Elektrodenfrage eingehender zurück zu kommen.

Außer Kohle, Platin und dessen Legierungen — wie diese sich bezüglich der Spannung von reinem Platin unterscheiden, ist im einzelnen noch nicht bekannt[4]) — kommt wegen der Angreifbarkeit seitens des Chlors heutzutage wohl kein anderes Anodenmaterial in Betracht; kathodisch ist prinzipiell der mögliche Bereich schon größer. Daß sich jedoch unter den in Erwägung zu ziehenden Metallen Aluminium aus chemischen, Blei aus mechanischen Gründen als Kathode nicht eignet, haben im Laboratorium der Siemens & Halske A.-G. auf Veranlassung Engelhardts angestellte Versuche ergeben; auch Zink ist zu verwerfen, da es sich alsbald mit einer

---

1) l. c.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 143; Zeitschr. f. angew. Chem. 14 (1901), 647.

3) Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902), 147.

4) Reines Iridium und Palladium verhalten sich nach Foerster und Piguet (l. c.) bezüglich des anodischen Spannungsanstieges ähnlich wie mit grauem Platinschwarz überzogenes mattes Platin.

oxydhältigen aufgelockerten Schicht von Zinkschwamm überzieht, die der kathodischen Reduktion von Hypochlorit sehr günstig ist. Dies steht im Einklange mit Mitteilungen Müllers,[1]) denen zufolge besonders an Zink-, aber auch an Bleikathoden Zusatz von Chromat die Reduktion lange nicht so vollständig ausschließt, als dies bei Elektroden aus Platin und auch aus Kohle der Fall ist.

Da die Entbindung von Wasserstoffgas um so mehr erschwert, die Reduktion eines anwesenden Depolarisators, des Hypochlorits, also um so mehr begünstigt wird, je höher die Überspannung an der betreffenden Kathode ist, so wird das eben erwähnte verschiedene Verhalten verschiedener Kathodenmetalle in Hinblick auf die S. 4 angeführte Skala der Überspannungen nur erklärlich erscheinen.[2])

Diese spezifische Wirkung des Kathodenmetalles äußert sich natürlich nicht nur in bezug auf Hypochlorit, sondern auch gegenüber dem Chlorat. Nicht immer reicht man jedoch mit der Annahme von Überspannungen zur Deutung der kathodischen Reduktionserscheinungen aus; oft scheint noch eine von dem betreffenden Depolarisator abhängige, katalytische Wirksamkeit des Elektrodenmaterials vorzuliegen, ohne daß es allerdings bisher gelang, eine in allen Punkten befriedigende, durchaus einwandsfreie und namentlich einheitliche Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens zu geben, das bei elektrolytischen Reduktionen sowohl auf anorganischem als auf organischem Gebiete — vielfach auch technisch — eine bedeutsame Rolle spielt. Infolge dieser eigentümlichen Hemmungen wird, wie bereits hervorgehoben wurde, wohl Hypochlorit, nicht aber Chlorat an Platinkathoden[3]) reduziert, auch kaum an Blei-, Kupfer-, Zink- und Nickelkathoden,[4]) obwohl, wie schon betont, von rein energetischem Standpunkte aus sowohl unmittelbar der Strom als auch mittelbar der entbundene Wasserstoff das $\overline{ClO}_3$-Ion zu $\overline{Cl}$-Ion zu reduzieren befähigt wäre. Daß dies in merklicher Weise z. B. an Eisenkathoden der Fall ist, hat Foerster[4]) gezeigt. Sollte sich, was ja prinzipiell nicht unmöglich, wohl aber recht unwahrscheinlich ist, ein auch sonst geeignetes Kathodenmetall ausfindig machen lassen, an dem gerade das für unsere Zwecke wertvolle $\overline{ClO}$-Ion keine Reduktion erleiden würde, so wäre hiermit ein für die elek-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **5** (1898/99), 469.

2) Zwischen glattem und platiniertem Platin besteht hinsichtlich der Reduktionsverhältnisse kein Unterschied (Zeitschr. f. anorg. Chem. **22** [1900], 86).

3) Zeitschr. f. Elektrochem. **1** (1894/95), 354.

4) Ib. **4** (1897/98), 386.

trolytische Erzeugung von Bleichlaugen wesentlicher Fortschritt gegeben.

Schluß. Wir erkennen, daß die Mannigfaltigkeit der Faktoren, welche zusammenwirken müssen, um die Herstellung elektrolytischer Bleichflüssigkeit möglichst gedeihlich zu gestalten, eine sehr große ist. Als Ziel muß, unseren obigen Ausführungen gemäß, der elektrischen Bleiche bei ihren vielseitigen Bemühungen ein Kraftverbrauch von 1,25 Kw.^{h} und ein Salzverbrauch von 0,82 kg NaCl pro kg aktiven Chlors vorschweben. Wenn auch mit Sicherheit gesagt werden kann, daß die Technik diese ideale Grenze niemals wird erreichen können, dem Werte theoretischer Ergründung chemisch-technischer Prozesse tut dies keinen Abbruch. Denn wenn auch für Ökonomie und Rentabilität technischer Verfahren oft noch ganz andere Rücksichten maßgebend sind als nur chemische oder elektrochemische, so viel ist sicher, daß nur dann die Technik zielbewußt sich entwickeln kann und entwickeln wird, wenn die Theorie die Führung übernimmt und behauptet. Mehr vielleicht als alle anderen Zweige chemischer Technik bedarf die junge und aufstrebende elektrochemische Industrie dieser theoretischen Stütze. Möge ihr auf ihrem zukunftsreichen Spezialgebiet der elektrischen Bleiche vorliegende Schrift ein vielleicht nicht unwillkommener Wegweiser sein!

1228

Namen-Register.

Abel 1, 10, 13, 48, 49, 87, 104
Arrhenius 3

Bhaduri 104
Bischoff 76, 94
Bose 4
Brochet 51, 52

Coehn 105

Denso 108

Engelhardt 1, 25, 63, 69, 92, 93, 102, 108

Foerster 14, 18, 19, 21, 28, 33, 35—37, 39, 47—52, 55, 57—59, 71, 76, 78, 79, 83, 84, 87, 89, 94, 104, 106, 108, 109
Fogh 21, 63, 95

Gay-Lussac 47
Gibbs 12, 13
Glaser 17
Grinberg 36

Haber 28, 36, 37, 55, 56, 62, 98
Helmholtz 12, 13
Hoff, van't 10
Holborn 6, 26

Imhoff 90

Jakowkin 9, 87
Jorre 18, 47, 48, 71, 76

Kellner 95, 107
Kohlrausch 6, 26, 69

Landolt 47, 76, 95
Le Blanc 41, 42, 93
Lorenz 30, 41, 42, 56, 106
Lunge 47, 76
Luther 11, 16

Müller 6, 14, 18, 19, 28, 31, 33, 35—37, 39, 50, 52, 53, 55—59, 62, 66, 68, 71, 78, 79, 83, 84, 87, 90—93, 102, 104, 106, 109
Muspratt 69

Nernst 10, 12, 13, 17, 75, 76, 83, 105
Nourrisson 42
Nußbaum 63, 64, 68, 71, 79, 99, 102

Oettel 21, 31, 32, 42, 50, 53—55, 89, 91 94, 104
Osaka 105
Ostwald 22, 58

Piguet 106, 108

Sand 10, 14, 16, 75, 76
Schoop 76, 89
Schuckert & Co., Elektrizitäts-A.-G. 96
Siemens & Halske A.-G. 69, 79, 92, 96, 97, 102, 108
Sieverts 78, 79, 89
Sonneborn 59
Sprösser 83, 108

Thomson 13, 97
Tiesenholt, v. 79

Wehrlin 30, 56, 106
Wohlwill 14, 17, 20, 27, 28, 30, 36, 55, 56